

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

“Giulio Natta”



Tesi di Laurea Magistrale

Studio dell'equilibrio gas-liquido di idrocarburi C1-C5 nei fanghi di perforazione.

Relatore: Prof. Paolo GRONCHI

Candidati:

Davide DONINELLI

Matr. 801568

Jenny RIZZOLA

Matr. 801784

Anno Accademico 2013/2014

“...Da chimico un giorno avevo il potere
di sposar gli elementi e farli reagire,
ma gli uomini mai mi riuscì di capire
perché si combinassero attraverso l'amore
affidando ad un gioco la gioia e il dolore...”

Un chimico, F. De André

SOMMARIO

CAPITOLO 1: Introduzione	5
CAPITOLO 2: Tecnologie di perforazione e presentazione tipologie di fanghi	8
2.1 Giacimenti petroliferi	8
2.1.1 Formazione del petrolio.....	8
2.1.2 Ricerca dei giacimenti	10
2.2 Trivellazione pozzi petroliferi	10
2.2.1 Casing	14
2.3 Utilizzo e trattamento dei fanghi	15
2.3.1 Scelta e tipologia di fanghi	16
2.4 Uso dei fanghi	17
2.4.1 Ciclo dei fanghi.....	17
2.5 Caratteristiche reologiche dei fanghi.....	21
2.6.1 Problematiche ambientali e di sicurezza dei gas	24
2.6.2 Metodologie di analisi in campo.....	25
2.7.1 Descrizione dei fanghi utilizzati	28
CAPITOLO 3: Parte sperimentale	35
3.1 Blocco assorbimento	35
3.2 Blocco desorbimento.....	45
3.3. Gascromatografia	46
3.4 Rette di taratura	51
3.5 Metodica operativa e calcolo del coefficiente di ripartizione	53
CAPITOLO 4: Risultati e loro discussione.....	59
4.1 Coefficiente di ripartizione.....	59
4.2 Prove a 50°C.....	59
4.2.1 PHPA	59
4.2.2 HPWBM	72
4.2.3 LTOBM	85
4.3 Prove a 40°	96
4.3.1 PHPA	96
4.3.2 HPWBM	99

4.3.3 LTOBM	101
4.4 Analisi finale	103
CAPITOLO 5: Conclusioni	109
BIBLIOGRAFIA	111
SITOGRAFIA	112
INDICE FIGURE:.....	113
INDICE TABELLE:	116
RINGRAZIAMENTI:	117

ABSTRACT (ITA)

Il seguente lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito del rapporto di ricerca tra Politecnico di Milano e la società GEOLOG s.r.l. fornitrice del servizio di mudlogging per società che operano nel settore dell'estrazione e ricerca di idrocarburi nel sottosuolo.

L'obiettivo di questo lavoro è stato di valutare una "costante di ripartizione" per i fluidi utilizzati nelle opere di trivellazione, definendo tale costante come il rapporto tra la quantità di idrocarburo disciolto nella fase liquida e la quantità su di esso in equilibrio in fase gassosa.

Per far questo in laboratorio è stato costruito un impianto atto a simulare l'assorbimento di idrocarburi durante la trivellazione ed il loro successivo desorbimento; in quest'ultima fase è stata realizzata l'analisi dei quantitativi di idrocarburi desorbiti per via gascromatografica.

La costante di ripartizione è stata calcolata analizzando la concentrazione dei gas desorbiti da un fango saturo, in un volume chiuso, fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Il coefficiente così definito è utilizzabile per determinare la quantità di gas presente nel fango analizzando lo spazio di testa tramite gascromatografia. La motivazione del nostro lavoro è infatti quella di ottimizzare il recupero del fango.

Le nostre prove sono state condotte studiando l'assorbimento e il desorbimento di cinque gas idrocarburici (C1-C5) con tre diversi fanghi, scelti e forniti da GEOLOG, alla temperatura di 50°C. Sono state condotte inoltre tre prove con solo gas etano in ognuno dei fanghi a 40°C.

I dati evidenziano, per le prove a 50°C, un comportamento crescente per l'assorbimento, proporzionale al peso molecolare dei gas. Confrontando poi con le rispettive prove a 40°C si nota un aumento della quantità assorbita.

Il coefficiente di ripartizione ha presentato un andamento decrescente all'aumentare del peso molecolare del gas con cui ha interagito. Per ogni singolo gas, al crescere della frazione polimerica, si nota una diminuzione del valore del coefficiente. Confrontando poi con quello calcolato a 40°C si è osservata una crescita del valore rispetto al caso a 50°C, eccetto che per LT-OBM, caso in cui il valore è rimasto costante.

ABSTRACT (ENG)

The following thesis work was carried out as part of the research report between the Politecnico of Milan and the company GEOLOG s.r.l. providing the service of mudlogging for companies operating in the extraction and exploration of hydrocarbons in the subsurface.

The objective of this work was to evaluate a "constant of distribution" for the fluids used in the drilling works, defining this constant as the ratio of the amount of hydrocarbon dissolved in the liquid phase and the amount on it being in balance gas.

To do this in the laboratory has been built a plant adapted to simulate the absorption of hydrocarbons during the drilling and their subsequent desorption; in the second phase was carried out the analysis of the quantity of hydrocarbons desorbed by gaschromatography.

The constant of distribution was calculated by analyzing the concentration of the gas desorbed from a saturated mud, in a closed volume, until the attainment of equilibrium conditions. The coefficient, thus defined, is used to determine the amount of gas present in the mud analyzing the head space by gas chromatography. The motivation of our work is in fact to optimize the recovery of the mud.

Our tests were carried out by studying the absorption and desorption of five hydrocarbon gases (C1-C5) in three different mud, chosen and supplied by GEOLOG, at a temperature of 50 ° C. Three tests were conducted also with only ethane gas in each mud at 40 ° C.

The data show, for the tests at 50 ° C, a behavior for increasing the absorption, proportional to the molecular weight of the gases. Then comparing with the corresponding tests at 40 ° C there is an increase in the amount absorbed.

The partition coefficient presented a decreasing trend with increasing molecular weight of the gas with which it has interacted. For each gas, the increase of the polymer fraction, there is a decrease in the value of the coefficient. Then comparing with that calculated at 40 ° C was observed an increase of the value compared to the case at 50 ° C, except for LT-OBM, the case in which the value remained constant.

CAPITOLO 1: Introduzione

Il seguente lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito del rapporto di ricerca tra Politecnico di Milano e la società GEOLOG s.r.l. fornitrice del servizio di mudlogging per società che operano nel settore dell'estrazione e ricerca di idrocarburi nel sottosuolo.

L'obiettivo di questo lavoro è stato di valutare una "costante di ripartizione" per i fluidi utilizzati nelle opere di trivellazione (chiamati impropriamente fanghi), definendo tale costante come il rapporto tra la quantità di idrocarburo disciolto nella fase liquida e la quantità su di esso in equilibrio in fase gassosa.

Per far questo in laboratorio è stato costruito un impianto atto a simulare l'assorbimento di idrocarburi durante la trivellazione ed il loro successivo desorbimento; in quest'ultima fase è stata realizzata l'analisi dei quantitativi di idrocarburi desorbiti per mezzo di gas cromatografia.

La costante di ripartizione è stata calcolata analizzando la concentrazione dei gas desorbiti da un fango saturo in un volume di aria chiuso fino al raggiungimento dell'equilibrio. Il coefficiente così definito è utilizzabile per determinare la quantità di gas presente nel fango analizzando lo spazio di testa tramite Gas-Cromatografia.

Questa tesi è la continuazione del lavoro, svolto nell'anno precedente, da Valerio Cicero e Marco Torsello, i quali hanno studiato assorbimento e desorbimento alla temperatura 30°C prendendo in considerazione 4 gas (metano, etano, propano e butano) in tre tipi di fanghi artificiali forniti dalla GEOLOG, due a base d'acqua (PHPA e HPWBM) e uno a base oleosa (LTOBM).

Le nostre prove sono state invece svolte a 50°C, aggiungendo al corredo di gas già in uso il pentano, liquido a temperatura ambiente ($T_{eb}=37^{\circ}\text{C}$), ma che iniettato con le giuste precauzioni ed accorgimenti ha reso possibile il suo utilizzo allo stato gassoso; non si è utilizzato in precedenza allo stato liquido per non complicare l'equilibrio liquido-vapore dell'idrocarburo e per evitare comportamenti anomali o reazioni da parte dei polimeri contenuti nei fanghi.

I tre diversi tipi di fango sono stati forniti dalla società GEOLOG in funzione delle loro differenze di composizione ed utilizzo in campo pratico, infatti ogni fango è caratteristico per diversi tipi di terreno, condizioni di lavoro e normative vigenti.

Le motivazioni del nostro lavoro sono le seguenti:

- definire la quantità di idrocarburi totale che il fango è in grado di inglobare, allo scopo di verificare la convenienza di un eventuale recupero;
- valutare l'impatto ambientale della sezione trattamento, dato che i fanghi stazionano nelle vasche aperte di degasaggio per un tempo sufficiente a liberare le componenti gassose in aria;
- poter ottimizzare i quantitativi di fango da utilizzare per una trivellazione compatibilmente con i tempi di desorbimento.

CAPITOLO 2: Tecnologie di perforazione e presentazione tipologie di fanghi

L'insieme delle tecnologie legate all'estrazione del petrolio è ormai consolidato, a partire dalla ricerca di un nuovo giacimento fino alla messa in opera di un impianto di estrazione. Ma sussistono alcune problematiche non completamente risolte legate alla tutela dell'ambiente e alla sicurezza nell'ambito della trivellazione.

Risulta perciò necessario, durante la trivellazione, analizzare i componenti a bocca di pozzo in particolare gli eventuali gas disciolti necessari a caratterizzare la profondità e le caratteristiche chimico-fisiche del petrolio presente.

2.1 Giacimenti petroliferi

2.1.1 Formazione del petrolio

Il petrolio, oltre ad essere una materia prima indispensabile per la maggior parte dei chemicals, è una delle fonti di energia più importanti a livello mondiale. Il petrolio è una materia di origine organica, ovvero deriva da molecole di origine biologica sottoposte a una serie di processi chimici. Il carbonio di cui è composto un organismo alla sua morte può seguire due strade: può accumularsi in bacini sedimentari e in determinate rocce oppure rientrare in processi biochimici, ovvero essere riutilizzato come substrato di crescita dai batteri(1).

Se, nel corso di milioni di anni, durante l'accumulo si superano concentrazioni dello 0,3-0,5% in peso si raggiungono le condizioni necessarie per la generazione del petrolio. I sedimenti accumulati tra le rocce in grado di ospitare il carbonio, ovvero le rocce madri subiscono diverse trasformazioni chimico fisiche. Infatti tali sedimenti, che in origine sono molecole estremamente complesse, a causa della loro origine biologica, si degradano in composti più semplici quali glicerolo, acidi grassi, monosaccaridi, fenoli e diversi biomonomeri.

Questi ultimi si ricondensano in aggregati più complessi detti geopolimeri. I componenti più importanti, di questi ultimi polimeri, sono i cosiddetti cherogeni, che diventano petrolio subendo un processo detto di maturazione(1).

Una volta formatosi il petrolio esso può spostarsi dalla roccia madre e accumularsi nella roccia serbatoio o trappola. Questo processo, che avviene quando si ha ancora presenza di acqua tra i pori, è detto migrazione (figura 1). Infatti il petrolio, avendo densità inferiore all'acqua ed essendo composto da molecole nel complesso apolari, è praticamente insolubile in acqua.

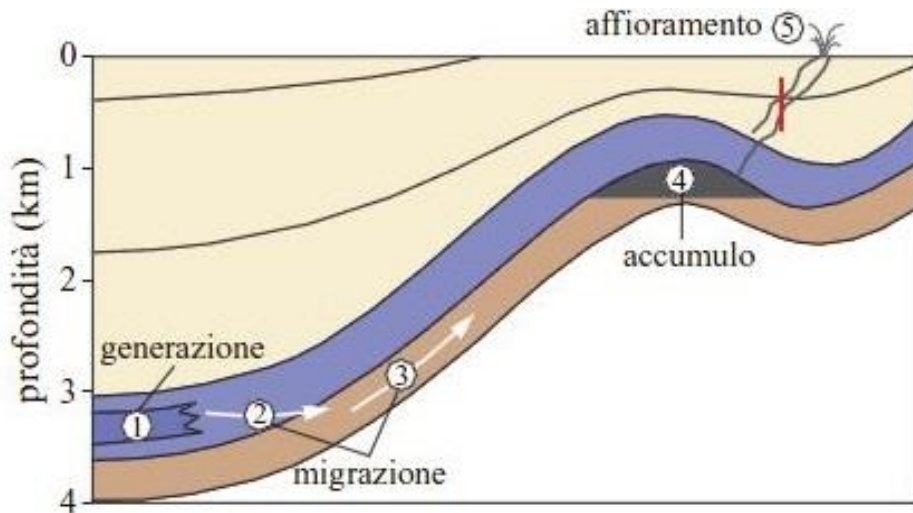


Figura 1: Migrazione petrolio.

Le rocce serbatoio e le rocce madri sono geologicamente differenti: le rocce serbatoio sono rocce arenarie o carbonatiche, a elevata porosità e permeabilità, con accumulo organico iniziale nullo mentre le rocce madri sono solitamente argille, marne o calcari a grana finissima, ricche di materia organica e impermeabili.

La roccia serbatoio, quando è sigillata nella parte superiore da rocce impermeabili, si comporta da trappola. Il processo di accumulo porta ad avere in cima una zona piena di gas, e sotto di essa una di petrolio che, sostituendosi all'acqua presente nei pori, si raccoglie dall'alto verso il basso col passare degli anni. Questo processo chiamato stratificazione è schematizzato in figura 2.

Per chiarimento, gli strati mostrati in figura 2 non rappresentano zone con acqua, petrolio e gas liberi ma gli stessi intrappolati nella roccia porosa.

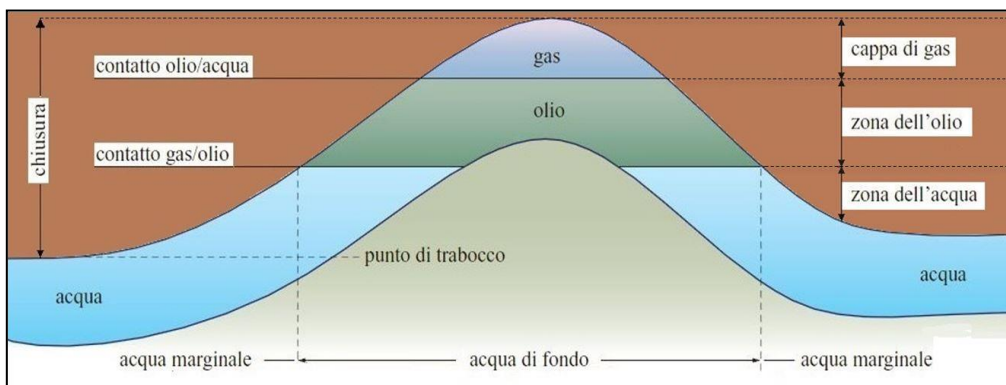


Figura 2: Trappola petrolifera.

L'assenza di fenomeni come la fratturazione della roccia di copertura, con conseguente dispersione del petrolio, oppure il forte riscaldamento, con conseguente trasformazione dell'olio in gas, è una condizione favorevole alla preservazione dell'accumulo petrolifero nel corso delle ere geologiche.

2.1.2 Ricerca dei giacimenti

La ricerca di nuovi giacimenti viene effettuata con tecniche, impiegate da decenni, che consentono, dalla stratigrafia della zona studiata, di prevedere la presenza di una falda petrolifera.

La tecnica d'indagine viene chiamata prospezione(2). In questa fase si deve ricostruire la geometria e la struttura del sottosuolo, cioè si passa per il "rilevamento geologico di superficie" che consiste nella ricerca di conformazioni superficiali compatibili con la presenza nel sottosuolo di trappole petrolifere o gas, attraverso immagini fotografiche satellitari o carte di livello riferite a precisi orizzonti stratigrafici.

2.2 Trivellazione pozzi petroliferi

Nella fase operativa vengono perforati dei pozzi esplorativi. Questo rappresenta il momento più critico del ciclo esplorativo. Infatti solamente i pozzi sono in grado di assicurare la presenza del petrolio.

Dalla loro riuscita, ovvero se si è scoperto un giacimento giudicato economicamente remunerativo, dipende la decisione di sviluppare un pozzo petrolifero, di proseguire l'esplorazione o di abbandonare l'area.

La perforazione esplorativa è economicamente più impegnativa della fase di prospezione, e dato che le analisi stratigrafiche lasciano dei margini d'incertezza, la scelta di trivellare è sempre rischiosa. Tuttavia, poiché abbandonare del tutto l'esplorazione è una perdita economica certa, solitamente viene sempre scavato almeno un pozzo esplorativo(2).

I pozzi esplorativi consentono inoltre di analizzare la composizione del terreno, l'esame dei detriti fornisce una cognizione degli strati rocciosi e della loro densità, utili per il calcolo del gradiente geostatico, che è indispensabile per la scelta del fango(3).

La progettazione di un pozzo è la base per operare tutte le scelte tecniche fondamentali e rappresenta un momento fondamentale nel processo di esplorazione e produzione petrolifera. Essa

infatti serve per organizzare nel modo più efficiente la realizzazione operativa del pozzo e per valutare i costi.

Dal momento in cui l'interpretazione dei dati sismici e la ricostruzione della geologia dell'area in esame mettono in risalto la presenza di una struttura favorevole all'accumulo di idrocarburi la progettazione di un pozzo ha inizio. Tali dati inoltre consentono di fare una previsione sia sulle sequenze stratigrafiche e litologiche che s'incontreranno durante l'esecuzione del sondaggio sia sulla profondità dei livelli mineralizzati sia sui problemi che si potrebbero incontrare in fase operativa. Terminata la fase esplorativa comincia la perforazione.

Riferendosi alla figura 3 si presentano le apparecchiature principali del sistema di trivellazione:

- **Torre (Derrick):** la torre di trivellazione funge da supporto all'intero impianto di trivellazione, infatti ha una funzione principalmente strutturale. E' in grado di resistere alle varie sollecitazioni suscitate dalla perforazione ed è posizionata immediatamente sopra alla bocca di pozzo. La torre sostiene un gancio, tramite un argano, e un sistema di carrucole che sono le aste di perforazione o Drill String descritte di seguito.
- **Drill String (Batteria di perforazione):** è un albero cavo sovrastante la testa della trivella; è necessario a trasmettere il momento torcente dal Top Drive (motore) al Drill Bit e a trasportare il fluido di trivellazione verso il fondo del pozzo.
- **Top Drive:** è il motore che fornisce alla trivella il momento torcente ed è sorretto dal derrick.
- **Blowout Preventer:** è un dispositivo di sicurezza atto a prevenire l'eventuale fuoriuscita indesiderata dei fluidi presenti nel sottosuolo. È costituito da un insieme di valvole disposte in blocchi.
- **Drill collar:** è un contrappeso posizionato tra string e bit; serve a mantenere in asse lo string e a caricare la testa in modo da fornire l'attrito necessario tra testa e roccia per mantenere efficiente la trivellazione.
- **Drill Bit:** è la testa della trivella ed ha la mansione di tritare la roccia. E' composta da una serie di frese dentate in carburo di tungsteno, materiale resistente alla rottura. Sono presenti degli ugelli per permettere l'iniezione del fluido di trivellazione.

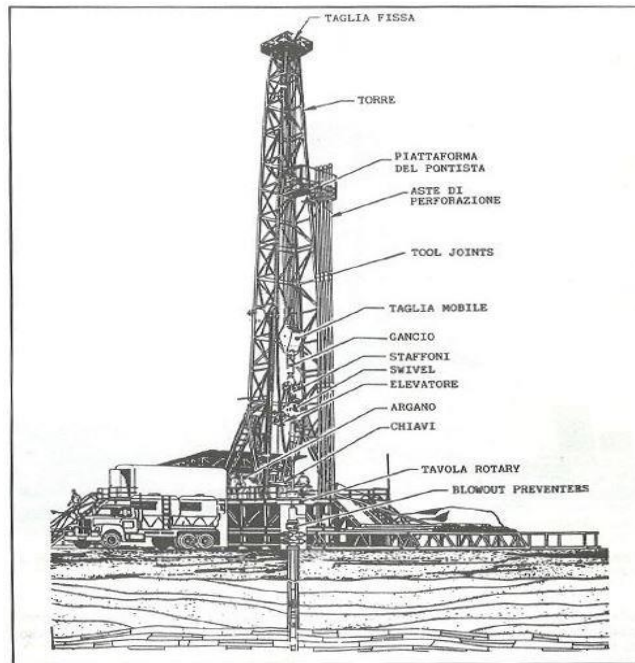


Figura 3: Torre di perforazione.

La perforazione è un'operazione complessa, attualmente il sistema più diffuso è il rotary, dove la testa della trivella poggia sul fondo del pozzo ed è collegata alla superficie da una serie di aste cave, che sono la batteria di perforazione, ovvero tubi di acciaio ad alta resistenza avvitati l'uno sull'altro. L'asta che sporge dalla superficie sul piano di lavoro della perforazione e riceve il momento torcente dal motore è detta asta quadra(4).

La tavola rotary è costituita da un basamento fisso che sostiene, tramite cuscinetti, una piattaforma girevole con un foro centrale. Questa tavola ha il ruolo di far ruotare la batteria e di sostenerne il peso quando non può essere sostenuta dal gancio. Il sistema è mostrato in figura 4:

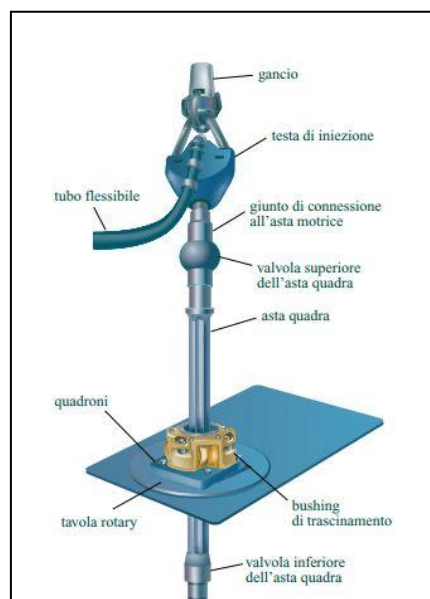


Figura 4: (4) Tavola rotary.

Il gancio, mostrato in figura 4, è collegato al derrick. Questo sostiene il peso della batteria, mentre sia l'albero motore, che trasmette il moto alla tavola, sia la stessa tavola sono vincolate a terra, sul piano sonda. La piattaforma girevole accoglie i quadroni (figura 5), che permettono l'alloggiamento dei cunei necessari per sorreggere la batteria durante la connessione di un nuovo tubo alla stessa. Ai quadroni è connesso inoltre il porta cunei di trascinamento. Questo ha la funzione di trasmettere la rotazione all'asta quadra.

La congiunzione tra asta quadra e il porta cunei è di tipo scorrevole, quindi anche durante la rotazione l'asta quadra può scivolare in verticale, consentendo di variare il peso sullo scalpello senza interrompere mai la perforazione. L'asta quadra trasmette il moto dalla tavola rotary all'asta di perforazione. Il tubo flessibile ha il compito di iniettare il fango nella batteria.

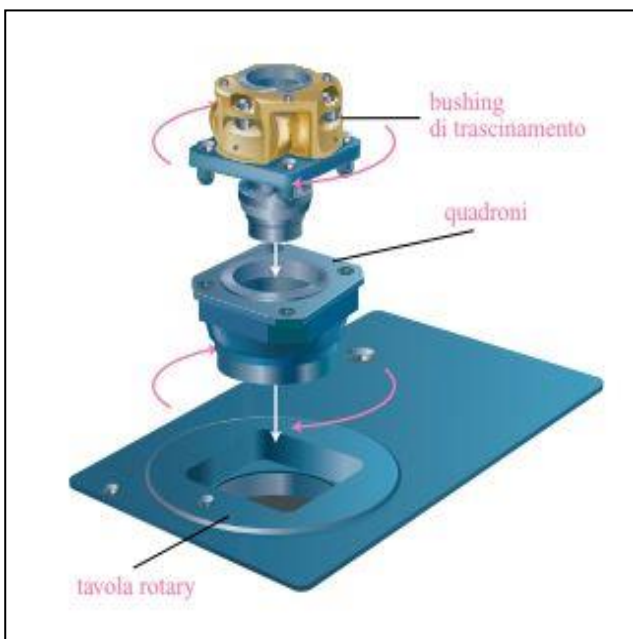


Figura 5: (4) Asta quadra.

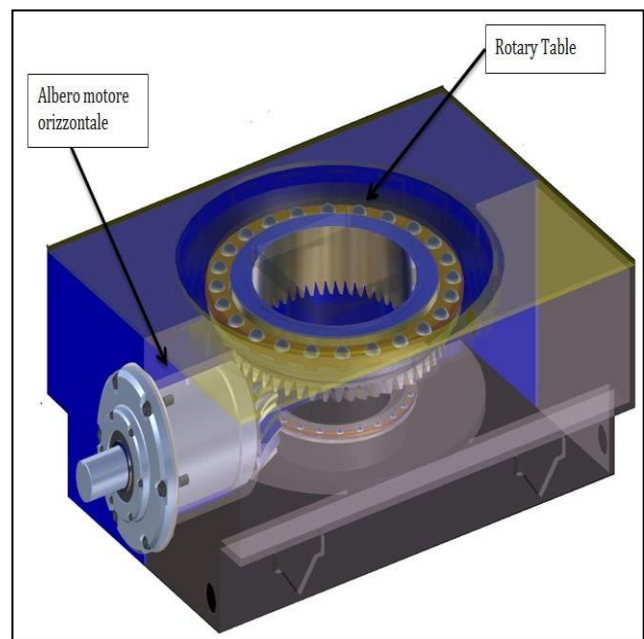


Figura 6: (4) Particolare Rotary table.

Il momento torcente viene invece indirizzato alla parte inferiore della piattaforma girevole, dove è montata una ruota dentata, collegata all'albero motore, come mostrato in figura 6.

2.2.1 Casing

La colonna di rivestimento sostiene le pareti del foro, permette di eliminare le perdite di circolazione, protegge il foro dai danni provocati da urti e sfregamenti della batteria e funge da ancoraggio per le apparecchiature di sicurezza (Blow Out Preventers) .

Siccome l'inserimento dei tubi avviene progressivamente, si avrà una distribuzione di tubi con diametro decrescente:

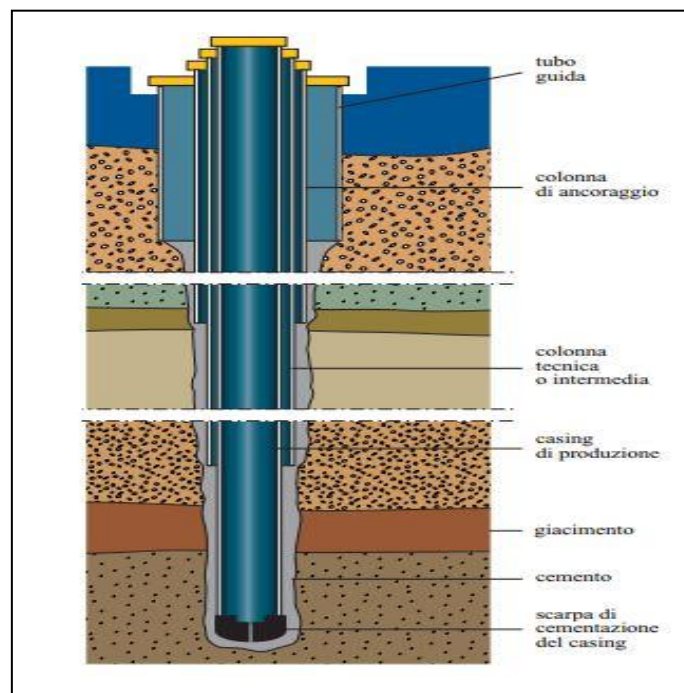


Figura 7: Casing.

Il casing è composto da diverse parti: il primo rivestimento è il tubo guida che, durante la prima fase della perforazione, permette la circolazione del fango proteggendo le formazioni superficiali non consolidate dall'erosione. Il tubo guida non è considerato un vero e proprio casing perché, oltre a non essere inserito in un foro perforato, non è nemmeno cementificato.

La prima colonna di rivestimento è detta colonna di ancoraggio, questa riveste il foro perforato all'interno del tubo guida. Inoltre supporta la testa pozzo e protegge le falde di acqua dolce dal potenziale inquinamento da parte del fango.

La colonna di ancoraggio è cementata sino in superficie per accrescere la sua rigidità e renderla adatta a sopportare i carichi conseguenti al posizionamento dei casing successivi.

Questi sono detti colonne tecniche, e sono presenti in numero variabile secondo le esigenze del pozzo. Penetrando nel pozzo, la pressione delle pareti aumenta, quindi aumenta il battente idrostatico necessario. Nel momento in cui la pressione diventa tale da frantumare le rocce più friabili, il pericolo è quello di compromettere la stabilità del pozzo, ed è quindi necessario collocare il casing.

Visto che l'inserimento della colonna tecnica procede di pari passo con la trivellazione, si può progettare la discesa della colonna in modo da utilizzare fluidi di perforazione a densità diverse per le diverse quote. Perciò un fluido che, a una certa quota, produrrebbe fratturazione, può essere utilizzato a una quota maggiore, dove sarebbe più vantaggioso, tramite il casing.

L'ultimo rivestimento utilizzato è quello che percorre tutto il pozzo fino alla trappola ed è chiamato colonna di produzione. Questo è il casing che serve per tutta la vita operativa di un pozzo, perciò è considerato il più importante. Proprio per questo deve resistere a corrosione e alla massima pressione esercitata dai fluidi presenti(4)(5).

Ogni casing infine deve essere cementato alla roccia circostante, per impedire al fango di trivellazione e al petrolio di penetrare nella roccia.

Se il giacimento trovato risulta economicamente interessante, una volta completata la perforazione e il rivestimento del pozzo, si passa alle fasi di produzione. Al contrario il pozzo viene chiuso e sigillato.

2.3 Utilizzo e trattamento dei fanghi

I fanghi petroliferi sono fluidi usati durante la perforazione dei pozzi. Essi vengono immessi all'interno della colonna dalle aste di perforazione e, uscendo dal fondo della colonna, risalgono in superficie nell'intercapedine tra le aste e la parete del pozzo, trasportando i detriti di roccia, scavata dallo scalpello stesso(6)(7).

I fanghi sono determinanti nella fase di perforazione:

- lubrificano e raffreddano la trivella di perforazione che, a causa dell'attrito con la roccia, arriverebbe velocemente alla rottura;

- convogliano in superficie i frammenti di terra e roccia, *cutting*, prodotti dall'azione dello scalpello, mantenendo il pozzo pulito;
- esercitano una pressione idrostatica al fondo foro e lungo le sue pareti scoperte per contenere la fuoriuscita dei fluidi di strato ed evitare rischi di kick o di eruzione del pozzo;
- sostengono le pareti del foro, sempre grazie al carico idrostatico, onde evitare franamenti e perdita del foro perforato;
- bloccano la ricaduta dei detriti in caso di blocco della circolazione del fango.

2.3.1 Scelta e tipologia di fanghi

Di fondamentale importanza per i fanghi sono le caratteristiche reologiche(7)(8). Tali caratteristiche sono definite sulla base della composizione della roccia, infatti la pressione esercitata dal fluido di perforazione deve compensare la pressione delle pareti circostanti, ma non provocarne la rottura. Quindi la scelta del fluido diventa un problema di ottimo.

Questa scelta può essere fatta anche solo conoscendo la pressione di fratturazione a ogni livello del terreno. Sulla base di una molteplicità di variabili (l'andamento dei gradienti di pressione, della temperatura, dei giochi nel diametro tra foro-aste di perforazione e foro-casing, della litologia delle formazioni da attraversare, dei problemi pozzo previsti, della particolare configurazione che dovrà assumere il pozzo) si valuta la formulazione del fango più adatto per ogni fase di foro, definendone poi proprietà fisiche, chimiche e reologiche.

Questo processo consente anche di stimare i costi da sostenere e di scegliere la soluzione più adatta sia in termini di prestazioni sia di costi sia di impatto ambientale.

Nei primi tratti di un pozzo, solitamente, vengono utilizzati fanghi a base acquosa sia per contenere i costi del fango (dati i grandi volumi utilizzati) sia perché i problemi che si possono incontrare nei terreni più superficiali sono ridotti. I materiali adoperati nel confezionamento del fango sono acqua, bentonite e soda caustica.

Penetrando poi nel terreno le proprietà del fango giocano un ruolo sempre più importante, perciò si potrebbero aggiungere polimeri per ridurre il filtrato e aumentare la viscosità del fango, oppure disperdenti per rendere il sistema più fluido a seconda del caso.

In alcune circostanze è tornato utile inserire nella composizione materiali di appesantimento, come la barite, in altre invece, in funzione della densità che il fango deve possedere per contenere i fluidi

di strato lubrificanti, antischiuma, sali inorganici e organici per limitare le interazioni di natura chimica tra l'acqua contenuta nel fango e le formazioni di natura argillosa eventualmente presenti.

Dipendentemente dalle rocce da attraversare, dalla configurazione del pozzo e dai problemi attesi, si impiegano fanghi a base acquosa od oleosa. Questi ultimi si preferiscono quando si devono perforare formazioni come argille e sale, ovvero materiali reattivi, oppure pozzi deviati e orizzontali, dove sono maggiori i rischi di elevate pressioni differenziali e quindi di presa della batteria per incollamento.

Insieme alla profondità aumenta la densità di cui il fango deve essere dotato e quindi devono essere ottimizzate le sue caratteristiche e il contenuto in solidi, per diminuire le perdite di carico nelle aste di perforazione e nell'intercapedine, le capacità di trasporto, per rimuovere i detriti dal pozzo e mantenerlo pulito e la filtrazione, per minimizzare le interazioni tra fluido e roccia.

2.4 Uso dei fanghi

2.4.1 Ciclo dei fanghi

Iniziata la trivellazione, comincia la circolazione del fango all'interno del pozzo(9).

Il sistema di circolazione (figura 8) è un circuito idraulico chiuso che permette il flusso del fango dalla superficie al fondo foro, all'interno della batteria di perforazione, e di qui di nuovo in superficie, nell'anello tra batteria e foro è costituito dalle condotte di distribuzione, dalle pompe fango e dal sistema di pulizia e accumulo del fango.

Il fango in uscita dal pozzo deve essere ripulito prima di essere ricircolato. Le pompe fango forniscono l'energia necessaria allo scorrimento. Generalmente si tratta di pompe volumetriche a pistoni. I pistoni, per ottenere una buona tenuta, sono in acciaio rivestito in gomma. I cilindri e i pistoni delle pompe sono intercambiabili, con diametri diversi, per poter soddisfare le necessità del pozzo variando la portata. La portata è funzione del diametro del pistone, della corsa e della velocità di rotazione dell'albero motore.

In ogni impianto di trivellazione esistono almeno due pompe fango, collegate in parallelo, sia per aumentare, a livello di portata, la flessibilità dell'impianto sia per ragioni di sicurezza e manutenzione, ovvero la fermata di una pompa, per guasto o per manutenzione programmata, non determina la fermata dell'intero impianto.



Figura 9: (17) Vibrovaglio.



Figura 10: (18) Degasatore.

Le particelle più sottili, come la sabbia, sono rimosse a valle dei vibrovagli, tramite degli idrocycloni. Negli impianti più sofisticati si adottano due batterie di idrocycloni in serie. La prima serie serve per separare la grana più grossolana e la seconda serie serve invece per quella più fina.

Per rimuovere particelle solide ancora più piccole, quando ad esempio si vuole recuperare la barite, si ricorre alle cosiddette centrifughe, che sono dei cilindri rotanti ad alta velocità.

I detriti sono stoccati nel vascone dei rifiuti sottostante al vibrovaglio e sono trasportati in discariche autorizzate, dopo essere eventuali trattamenti.

L'ingresso di piccoli quantitativi di gas nel pozzo durante la perforazione è inevitabile. Questo potrebbe però formare un'emulsione con il fango, soprattutto se il quantitativo non è contenuto. Infatti sul vibrovaglio, per semplice areazione, vengono liberate piccole quantità di gas.

Se ciò non dovesse essere sufficiente l'intera portata di fango è inviata ad attrezzature specifiche, dette degasatori (figura 10), ovvero recipienti chiusi che possono funzionare secondo due diversi principi: per depressione con pompa a vuoto, o per agitazione e turbolenza meccanica.

Il gas separato è poi bruciato nell'apposita torcia installata, a distanza di sicurezza, nei pressi dell'impianto.

In seguito alle operazioni di pulizia il fango è inviato in diverse vasche di accumulo. Queste possono essere di due tipi: attive o di riserva. Le prime contengono il fango che circola nel pozzo mentre le ultime sono atte a fronteggiare problemi di perdite.

Le vasche sono robusti recipienti rettangolari realizzati in lamiera, per ragioni di sicurezza la capacità totale delle vasche fango deve essere superiore a metà del volume del pozzo, che è dell'ordine di alcune centinaia di metri cubi. Ogni vasca deve essere dotata di agitatori, altrimenti si correrebbe il rischio di non mantenere omogeneo il fango. Il fango è poi prelevato all'uscita delle vasche attive da una pompa centrifuga, che lo invia nuovamente in circolo attraverso le pompe fango. Durante le manovre, al fine di mantenere costante il battente idraulico a fondo foro, il volume di fango nel pozzo deve essere compensato con il volume d'ingombro delle aste tolte o immerse.

E' necessario evitare che si producano volumi eccessivi di reflui nella gestione e manutenzione del fango; difatti, una certa quantità di fango deve essere scartata e smaltita. Perciò si deve attuare un'accurata selezione delle attrezzature per il trattamento del fango come:

- i vibrovagli, che permettono una prima importante separazione dei detriti di perforazione dal fango;
- gli idrocycloni, utilizzati per togliere le particelle solide di più piccole dimensioni;
- le centrifughe, per recuperare la barite;
- il degasatore, per rimuovere dal fango il gas presente in esso;
- il sistema di trattamento reflui, per recuperare l'acqua dal fango che deve essere smaltito in modo da ridurre i volumi da conferire in discarica.

La gestione del fluido di perforazione è un aspetto critico per il raggiungimento degli obiettivi prefissati, sia per i costi sia per la sicurezza.

Pertanto sull'impianto vi è del personale specializzato destinato al continuo adattamento del fluido e alle particolari situazioni di pozzo. Un compito del programmatore è quello dello smaltimento dei reflui di perforazione, ovvero detriti di perforazione, volumi di fango in eccesso e quelli risultanti dalla loro sostituzione con la malta cementizia o con il fluido di completamento, acque di lavaggio dell'impianto. Si tratta di centinaia di diverse tonnellate di solidi e di centinaia di metri cubi di fanghi. Questa enorme massa di prodotti viene, di solito, stivata in un vascone scavato parallelamente all'impianto di perforazione; la grandezza è calcolata in base al volume dei reflui

che si produrranno, al tempo previsto di durata delle operazioni di perforazione e alla scelta che verrà compiuta tra uno smaltimento in continuo o in discontinuo. Lo smaltimento dei reflui è commissionato a ditte specializzate che devono trattare e smaltire i reflui in accordo con le normative vigenti.

Per concludere, guardando ai costi, i fluidi di perforazione possono incidere, tra 1/100 e 1/10 del costo totale di un pozzo, anche se da un punto di vista prettamente operativo possono avere sul risultato finale un peso molto più elevato. Per ogni pozzo vengono utilizzati dai 3 ai 400 metri cubi di fango. Il trattamento e lo smaltimento poi incidono in maniera superiore sui costi e per tale motivo è dedicata a questo aspetto un'attenzione sempre crescente.

2.5 Caratteristiche reologiche dei fanghi

In base al tipo di pozzo a cui si sta lavorando sono richieste ai fanghi diverse caratteristiche chimico-fisiche. In particolare un fluido di trivellazione deve avere delle caratteristiche reologiche, ovvero un modo di rispondere a sollecitazioni esterne, in particolare forze di taglio, molto specifiche, come si dimostra in questo capitolo.

Per caratterizzare il comportamento del fango in condizioni di moto, è necessario definire alcune proprietà quali il gradiente di velocità(11):

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{dv}{dz} \right)$$

definito come cambiamento della deformazione di taglio per unità di tempo, e lo sforzo di taglio τ , definito come forza tangenziale applicata per unità di area. Il rapporto tra sforzo di taglio e il gradiente di velocità è detto viscosità η . Questa è un indice della resistenza del fluido al flusso:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Si può scrivere la seguente relazione tra sforzo di taglio e gradiente di velocità:

$$\tau = k \left(\frac{dv}{dz} \right)^n$$

Dove k è la costante di proporzionalità e n un parametro dipendente esclusivamente dalla natura del fluido. La figura 11 è un grafico che rappresenta l'andamento del gradiente di velocità in funzione dello sforzo di taglio per fluidi differenti:

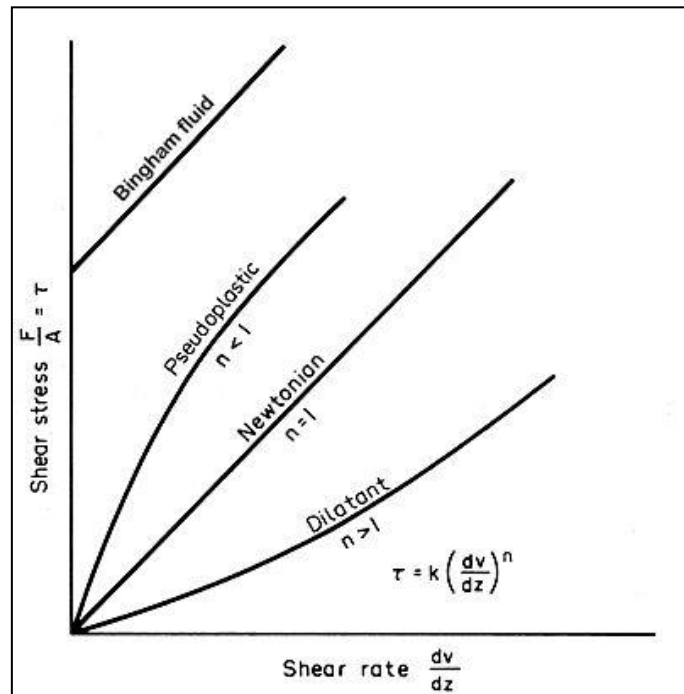


Figura 11: Viscosità dei fluidi (20).

Se $n=1$ si parla di fluidi newtoniani, che sono fluidi per cui la viscosità è indipendente dallo sforzo di taglio. Se invece $n < 1$ si parla di fluidi pseudoplastici(19), che sono fluidi per cui si trova una diminuzione della viscosità all'aumentare del gradiente di velocità, ovvero all'intensificarsi delle condizioni di moto. Quest'ultima è la categoria alla quale appartengono i tissotropici, come i fanghi. Un fluido tissotropico in realtà si comporta in maniera più complessa: difatti possiede anche un valore di shear stress minimo necessario per iniziare il moto del fluido, riassunto dallo Yield point. Quest'ultimo per i fluidi tissotropici è un valore ricavabile empiricamente, che separa il regime di slittamento dal regime laminare (figura 12). Lo slittamento è un regime di moto specifico: immaginando lo scorrere del fluido all'interno di una tubatura, la componente di fluido a contatto con la parete ha velocità nulla, poiché il moto si instaura solo a una certa distanza dalla parete.

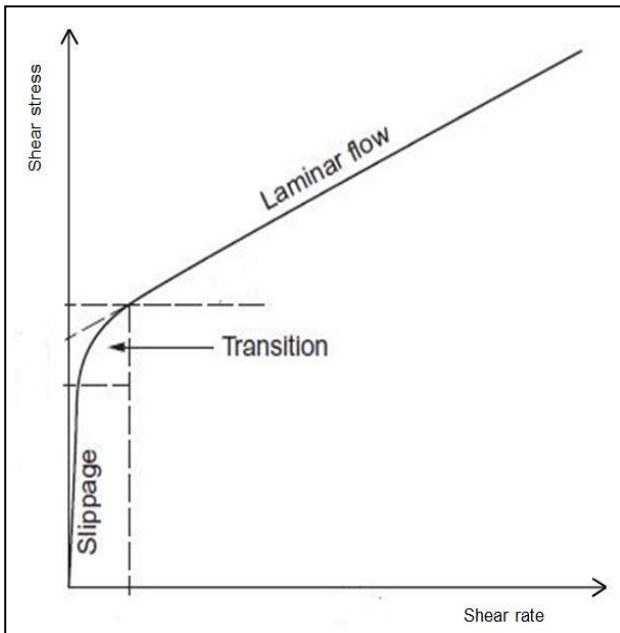


Figura 12: (21) Comportamento tissotropico.

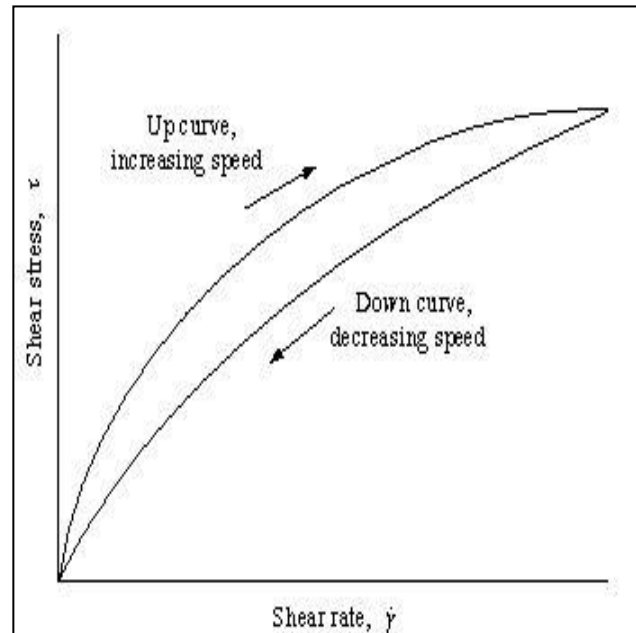


Figura 13: (22) Isteresi dei tissotropici.

Un'altra caratteristica dei fluidi tissotropici è la memoria, ovvero il comportamento del fluido dipende anche dagli sforzi subiti precedentemente. La viscosità, oltre a diminuire con lo shear rate, diminuisce anche col tempo. Per cui passando da un fluido fermo a un regime di moto e poi tornando alla condizione di fluido fermo, le curve di shear rate versus shear stress non si sovrappongono (figura 13) per via di un isteresi. Le due curve formano un ciclo tissotropico.

Il fango ha la capacità quindi di variare, a seconda dello sforzo ricevuto, la viscosità: in particolare, se il fango resta in quiete per un determinato periodo di tempo, esso gelifica. Se viene invece movimentato, ricevendo uno sforzo sufficientemente alto, la sua viscosità diminuisce. Tali caratteristiche sono ricercate per raccogliere meglio i detriti solidi dal pozzo. Ovvero quello che potrebbe essere considerato uno svantaggio, la gelificazione, è utilizzata per impedire la caduta dei detriti nel pozzo in caso di ferma della circolazione. Invece la minore viscosità durante la circolazione permette una separazione migliore dai solidi nel passaggio su vibrovaglio e su idro cicloni(23).

La scelta del tipo di fango da utilizzare è fatta in funzione di vari fattori, tra cui il più importante è la profondità cui si sta operando. A basse profondità si utilizzano fanghi dalla densità ridotta e la miscela non ha disperdenti aggiunti. Nel momento in cui la profondità aumenta, si utilizzano fanghi additivati con disperdenti, essendo richieste densità maggiori.

2.6 Gas disciolti nei fanghi

2.6.1 Problematiche ambientali e di sicurezza dei gas

La gran parte dei giacimenti petroliferi sono associati a un giacimento di gas. Difatti, durante la trivellazione, si viene a contatto prima con le rocce porose impregnate di gas e solo dopo con la trappola petrolifera vera e propria.

Perciò il fango di trivellazione viene obbligatoriamente a contatto con i gas. Questi gas sono principalmente idrocarburi saturi leggeri, quindi da metano ai due butano. Il gas incontra il fango in situazioni decisamente spinte sia di pressioni che di temperature (a migliaia di atmosfere e sopra i 150°C). Questo provoca forti fenomeni di trasferimento di massa quali emulsioni, formazione di schiume e assorbimento.

I primi due contributi sono dovuti in larga parte a fenomeni legati all'agitazione meccanica. Proprio per questo sono anche più difficili da prevedere per la complessità del fenomeno. In più la formazione di schiume è in molti casi favorita da diversi additivi contenuti nei fanghi.

Un diverso discorso può essere fatto per quanto riguarda l'assorbimento chimico, ovvero sulla capacità degli idrocarburi di sciogliersi completamente nel fango.

La differenza nei due fenomeni è eclatante. Le schiume sono bolle di gas immerse nel fluido, invece nell'assorbimento la singola molecola di gas è disciolta nelle molecole del fluido. Nonostante questo i due fenomeni avvengono simultaneamente quando il fango entra a contatto con rocce porose pregne di gas sopra la trappola petrolifera.

In seguito il fango risale in superficie con la stessa quantità di gas assimilata in fondo al pozzo, nelle condizioni estreme dell'ambiente di profondità. Risalendo si porta in condizioni di pressione e temperatura sempre più blande, fino a raggiungere la bocca di pozzo, e con essa le condizioni ambientali.

Il fango a bocca di pozzo subisce un abbassamento di pressione repentino. Questo causa una perdita in atmosfera rapidissima di una certa dose di gas che era precedentemente disciolto.

Una volta giunto in superficie, restando a contatto con l'aria atmosferica, il fango tende a desorbire; questo è problematico dal punto di vista ambientale, visto che gli idrocarburi disciolti sono molecole con un elevato impatto. E' quindi necessario cercare di prevedere la quantità di gas che desorbe in atmosfera(12).

Si può ipotizzare che non tutto il gas disciolto sia stato desorbito, per cui risulta necessario ricorrere all'utilizzo dei degasatori, apparecchi in cui il fluido viene mescolato in modo da rompere le eventuali bolle ancora presenti e, aumentando l'area di scambio, facilitare e affrettare il desorbimento degli idrocarburi. Risulta necessario conoscere l'efficienza di degasamento, poiché il fango viene ricircolato dentro al pozzo.

Il fango viene quindi depurato dai gas in tre diversi momenti:

1. all'uscita dal pozzo;
2. durante la circolazione esterna;
3. nei degasatori.

Mentre nei primi due casi la perdita è incontrollata, nell'ultimo è calcolabile e regolata dall'apparecchiatura, che è dimensionata allo scopo.

2.6.2 Metodologie di analisi in campo

La presenza di gas disciolto nel fango è difficile da calcolare. Un'analisi diretta del fango richiede tecnologie dispendiose e raramente utilizzabili in campo. Questo perché il flusso di fango è continuo, e quindi l'analisi dei gas deve essere realizzata incessantemente.

Per analizzare facilmente la frazione di gas disciolta, la GEOLOG opera sfruttando l'equilibrio liquido-vapore. Ovvero viene prelevato un piccolo volume di fango, ad esempio qualche litro, a bocca di pozzo, in seguito questo viene inserito in un'apparecchiatura dal volume noto (figura 14)

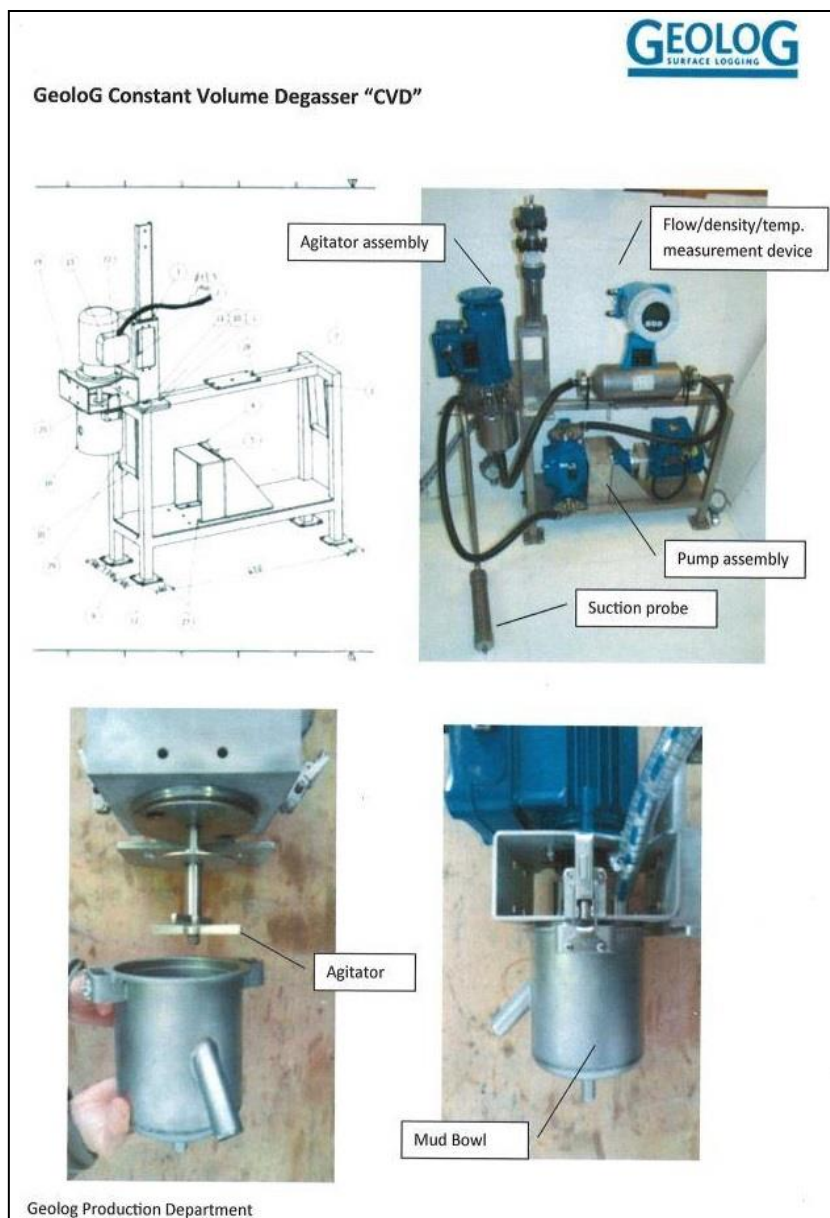


Figura 14: (13) Sistema di prelievo e analisi fanghi GEOLOG.

In questo apparecchio quindi vi è il fango e, sopra di esso, uno spazio di testa inizialmente pieno d'aria a pressione atmosferica. Una volta chiuso il sistema all'interno dello strumento i gas disciolti nel fango lasciano la fase liquida per diffondere nello spazio di testa. Dopo aver atteso che l'intensa agitazione faciliti il desorbimento viene effettuato un prelievo di un campione dello spazio di testa che viene mandato poi al gas cromatografo. Questa analisi permette di stabilire la quantità di idrocarburo presente nello spazio di testa.

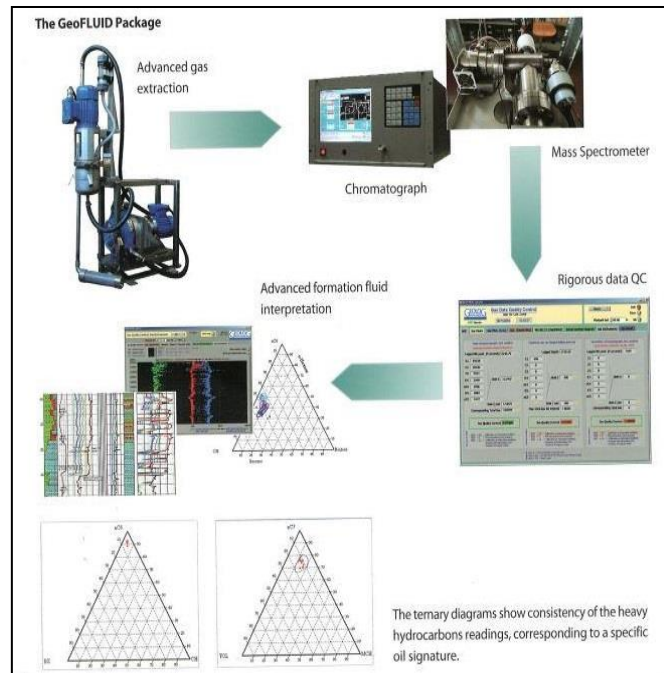


Figura 15: (13) Sistema prelievo dati GEOLOG.

L'intera operazione viene effettuata in circa 4 minuti. Questo ci permette, conoscendo la velocità di risalita dei fanghi e l'avanzamento della profondità di trivellazione, di caratterizzare ogni strato di pozzo grazie alla lettura scientifica dei risultati avuti.

Infatti se, ad esempio, si riscontrasse una discontinuità nella concentrazione di idrocarburi questo ci rivelerebbe il passaggio da rocce argillose a rocce porose e sarebbe un segnale inequivocabile che la trivella ha raggiunto la trappola petrolifera. Come si vede dall'esempio proposto:

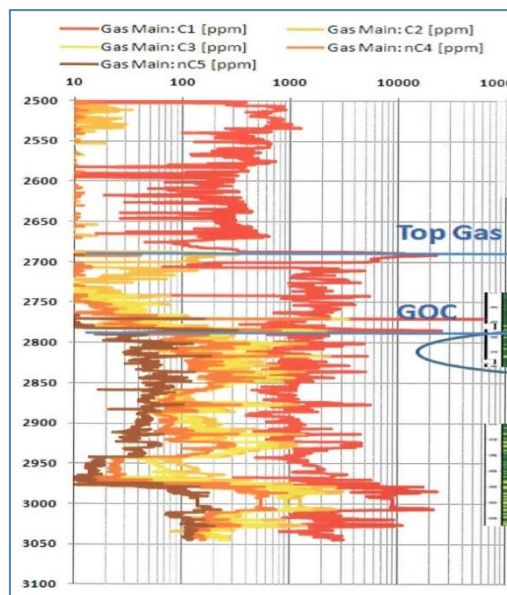


Figura 16: (13) Mudlogging di GEOLOG.

2.7 Simulazione in laboratorio di assorbimento e desorbimento

L'analisi in laboratorio si è svolta in due parti separate ma strettamente connesse: la simulazione del raggiungimento delle condizioni di saturazione da parte di uno dei 3 fanghi artificiali utilizzati (PHPA, HPWBM, LTOBM) posto a contatto con uno dei 5 diversi idrocarburi puri adoperati (metano, etano, propano, n-butano e n-pentano) e la simulazione del desorbimento da parte di questo fango saturo del gas in questione fino alle condizioni di equilibrio(12).

Nota la quantità assorbita dal fango e calcolata la quantità desorbita, tramite bilanci di materia ci si propone di determinare un coefficiente di ripartizione gas/liquido.

2.7.1 Descrizione dei fanghi utilizzati

In base al tipo di pozzo, della profondità a cui si sta lavorando e del costo cui si vuole sottostare si utilizzano diverse tipologie di fanghi.

A titolo di campione ci sono stati affidati 3 fanghi di diversa composizione scelti tra i più adoperati in campo: due a base d'acqua e il terzo a base oleosa(14)(15). In questo modo abbiamo potuto testare le differenze in materia di assorbimento e desorbimento.

Legenda per tabelle 1,2,3:

V = viscosifier; SH = Shale-control Agent; LU = Lubricants; FR = filtration reducer;

HPHT = High pressure/High temperature; HPWB = High Performance Water-based;

W = Weighting Materials; E = emulsifiers; TE = temperature stability agent;

SU = Surface-active agents;

PHPA-KCl

Il PHPA è un fango a base acquosa composto da Partially Hydrolyze PolyAcrylamide come additivo principale.

Essendo il poliacrilammide una molecola lunga in grado di generare numerosi legami con più particelle argillose questo fango è in grado di incapsulare gli scisti (roccia metamorfica a grana medio-grossa che ha la tendenza a sfaldarsi facilmente in lastre più sottili), impedendo che questi reagiscano con l'acqua e destabilizzino il pozzo(24).

Così si forma un liquido viscoso al cui interno sono presenti, oltre ai composti del fango, i granuli argillosi inglobati. Questo liquido potrà risalire facilmente in superficie, pulendo così il pozzo dai detriti e stabilizzando le pareti. Per stabilizzare le scisti si utilizzano anche sali inibitori come cloruro di sodio o potassio. Uno svantaggio di questo fango è che i polimeri contenuti in esso difficilmente possono lavorare a temperature uguali o superiori ai 150 °C.

Di seguito è riportata la composizione in tabella:

Composti	Kg di sostanza per m³ di fango	% In peso	Caratteristiche		
<i>Fresh water</i>	<i>884</i>	<i>70.72</i>			
<i>NaOH</i>	<i>1</i>	<i>0,08</i>			
<i>Na₂CO₃</i>	<i>2</i>	<i>0,16</i>			
<i>KCl</i>	<i>40</i>	<i>3,2</i>			
<i>Visco XC84</i>	<i>3</i>	<i>0,24</i>	<i>V</i>	<i>SH</i>	
<i>Visco 83 XLV</i>	<i>6</i>	<i>0,48</i>	<i>FR</i>	<i>SH</i>	
<i>Ecolube</i>	<i>10</i>	<i>0,8</i>	<i>LU</i>	<i>SH</i>	
<i>Polivis</i>	<i>7</i>	<i>0,56</i>	<i>V</i>	<i>SH</i>	<i>HPHT</i>
<i>Barite</i>	<i>297</i>	<i>23,76</i>			

Tabella 1: Componenti PHPA.

- L'idrossido di sodio: importante composto presente in buona parte dei fanghi a base acquosa. La sua funzione è quella di incrementare il pH e mantenerlo tale. È un materiale pericoloso e da maneggiare con estrema cura essendo caustico e sprigiona calore se disciolto in acqua.
- Carbonato di sodio: utilizzato per trattare molti tipi di contaminazioni da ioni calcio in fanghi a base acquosa. Questi ioni provenienti da gesso e anidrite, causano precipitazione di polimeri, la flocculazione delle argille e l'abbassamento del pH.
- Cloruro di potassio: tra i più importanti additivi utilizzati per fanghi di trivellazione. Particolarmente impiegato nella trivellazione di scisti reattivi con acqua, soprattutto per quelle più dure e fragili. Gli ioni K^+ si attaccano sulla superficie dell'argilla e danno stabilità agli scisti esposti al fango della trivella. Gli ioni inoltre aiutano a coagulare i detriti, minimizzando la dispersione in particelle fini.
- Visco XC84 (xanthan gum): polisaccaride meglio noto come XC secreto dal batterio "Xanthomonas campestris". Questo è il responsabile del comportamento non-newtoniano del fluido, caratteristica fondamentale per i fanghi di trivellazione. XC è un polimero anionico e resistente alla salinità. La tolleranza alla temperatura varia con i componenti nella fase acquosa ma attorno ai $90^{\circ}C$ inizia a degradarsi. In più si deve porre attenzione a pH troppo elevati.
- Visco 83 XLV (Pure PAC): PAC (cellulosa polianionica) è un derivato della cellulosa simile in struttura, proprietà e utilizzo alla carbossimetilcellulosa. Questo polimero viene considerato un prodotto pregiato perché ha un elevato numero di sostituzioni e contiene meno residui di NaCl della carbossimetilcellulosa(27).
- Ecolube: è un lubrificante speciale adatto a pressioni elevate, progettato per ridurre il momento torcente generando un ambiente a basso attrito per i denti diamantati della trivella.
- Polivis: polimero in grado di prevenire la dispersione e il rigonfiamento delle argille reattive. Esso è a basso impatto ambientale e può essere formulato con acqua a differente concentrazione salina.
- Barite: questo è un minerale molto denso composto da solfato di bario, viene utilizzato per appesantire tutti i tipi di fanghi di trivellazione. Una volta estratta dalle miniere viene sminuzzata secondo specifiche API in particelle lunghe micrometri. Alcune contaminazioni potrebbero causare problemi e devono essere valutate attentamente per essere eventualmente corrette con altri additivi.

HP-WBM

L'HP-WBM è il secondo fango ad acqua, il cui acronimo significa High-Performance Water Based Mud.

E' una tipologia di fango in cui i polimeri presenti sono formulati allo scopo di inibire le argille e i detriti, mantenere gli scisti stabili, lubrificare e mantenere alta la velocità di penetrazione.

Un vantaggio indiscutibile di questo fango è la sua capacità di minimizzare la formazione di un accumulo solido di fango e argilla attorno alla testa della trivella, fenomeno che potrebbe bloccare la rotazione della trivella con conseguente fermata della perforazione(25).

Questo tipo di fango ha caratteristiche più vicine ai fanghi a olio rispetto a quello precedentemente presentato, soprattutto per la capacità di stabilizzare il pozzo: infatti può essere un ottimo sostituto dei fanghi a base oleosa, quando questi ultimi non sono adoperabili per problematiche ambientali o per costi eccessivi.

La composizione del fango è riportata in tabella(26):

Composti	Kg di sostanza per m³ di fango	% in peso	Caratteristiche		
<i>Fresh water</i>	805	64,4			
<i>NaOH</i>	3	0,24			
<i>Na₂CO₃</i>	3	0,24			
<i>KCl</i>	30	2,4			
<i>Visco XC84</i>	4	0,32	<i>V</i>	<i>SH</i>	
<i>Visco 83 XLV</i>	6	0,48	<i>FR</i>	<i>SH</i>	
<i>Avagreenlube</i>	15	1,2	<i>LU</i>	<i>SH</i>	<i>FR</i>
<i>Avapolyoil</i>	80	6,4	<i>SH</i>	<i>LU</i>	<i>HPWBM</i>
<i>Avaperm NF</i>	10	0,8	<i>SH</i>		
<i>Avalig NE</i>	10	0,8	<i>W</i>	<i>SH</i>	<i>HPHT</i>
<i>Barite</i>	284	22,72			

Tabella 2: Componenti HPWBM.

- Avagreenlube: lubrificante a base di esteri vegetali. Definito green in quanto può essere disperso in oceano senza causare problemi per l'ecosistema poiché è biodegradabile(28).
- Avapolyoil: è una miscela di poliglicerine e metilglucoside; questo composto è in grado di formare una membrana semipermeabile tra la formazione e il foro capace di minimizzare i processi di scambio ionico e di conseguenza di aumentare la stabilità del foro. Il sistema ha un basso impatto ambientale ed è stato studiato per garantire un'alta inibizione delle argille in formazioni altamente reattive(29).
- Avaperm NF (base amminica): composto per la stabilizzazione del foro di trivellazione.
- Avalig NE (humalite): additivo per la perforazione di pozzi HPHT (High pressure high temperature) o geotermici in cui le temperature possono raggiungere i 180°C. Esso è composto da dei flocculanti e resine polimeriche per la stabilità e il controllo del filtrato.

LT-OBM 70/30

L'LT-OBM è il fango ad olio, questo è facilmente intuibile dal suo acronimo: Low Toxic Oil Based Mud. Il rapporto 70/30 indica invece il rapporto tra la base oleosa e quella acquosa in peso.

In realtà sarebbe più corretto parlare di un'emulsione di acqua in olio, dove la base oleosa è una miscela di idrocarburi detta Lamix, in cui la presenza di sali (come CaCl) è necessaria per regolare la reologia e la stabilità delle emulsioni.

Il carbonato di calcio è addizionato come soluzione acquosa, viene infatti indicato come soluzione salina a 1,19 specific gravity, che sta ad indicare la densità relativa tra la soluzione acquosa e acqua pura. In questo caso equivale a una soluzione con il 20% di CaCl₂ in peso.

In seguito si riporta la composizione del fango:

Composti	Kg di sostanza per m³ di fango	% in peso	Caratteristiche		
<i>Lamix</i>	382	22,54			
<i>Avoil PE/LT</i>	18	1,06	<i>E</i>	<i>FR</i>	<i>SU</i>
<i>Avoil SE/LT</i>	18	1,06	<i>E</i>	<i>FR</i>	<i>TE</i>
<i>Avoil WA</i>	4	0,24	<i>SU</i>	<i>E</i>	
<i>Avoil FC</i>	13	0,77	<i>FR</i>	<i>E</i>	<i>SU</i>
<i>Brine CaCl₂@1.19 sg</i>	206	12,16			
<i>Lime</i>	30	1,77			
<i>Avabentoil SA</i>	15	0,89	<i>V</i>	<i>FR</i>	
<i>Avabentoil HY</i>	4.5	0,27	<i>V</i>	<i>FR</i>	<i>HPHT</i>
<i>RevDust</i>	100	5,90			
<i>Barite</i>	904	53,35			

Tabella 3: Componenti LTOBM.

- Lamix: base idrocarburica del fango in questione. Miscela di idrocarburi C11-C14, alcani ciclici, meno del 2% di aromatici.
- Avoil (PE/LT, SE/LT, WA, FC): additivo agente daemulsionante primario. Formulato con oli a basso contenuto di aromatici e bassa viscosità in modo da ottimizzare il regime di flusso e minimizzare la trasmissione della pressione dei pori(30).
- Brine CaCl₂: soluzione acquosa al 20% w/w di cloruro di calcio in grado di ridurre i danni sulle pareti esposte del foro, aumentare la permeabilità, ridurre i problemi meccanici dei macchinari coinvolti(31).
- Lime o calce: soluzione di idrossido di calcio utilizzata per aumentare il pH del fango fino a 10-11. Inoltre aumenta le prestazioni degli emulsionanti e protegge dalla corrosione.
- Avabentoil SA/HY: bentonite apolare.

- Revdust: nome commerciale per indicare una polvere molto fine usata come insetticida e battericida(14)(15).

Di seguito è riportata inoltre una tabella con ulteriori caratteristiche che consentano di comprendere la diversità dei fanghi come la densità, lo yield point e la plastic viscosity.

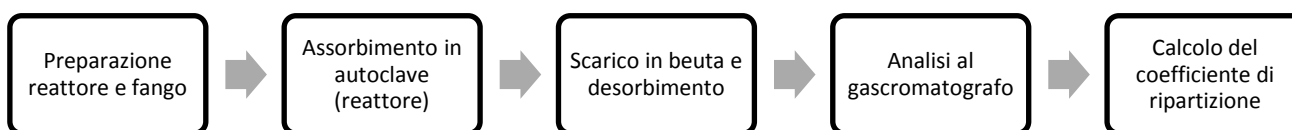
	PHPA-KCl	HPWBM	LT OBM IE 70/30	Unità
ρ	1.2	1.3	1.8	g/cm ³
PV	20	14	46	cPs
YP	20	22	24	lb/100 ft ²

Tabella 4: Proprietà dei fanghi.

CAPITOLO 3: Parte sperimentale

Per poter analizzare il comportamento di un fango saturo nelle condizioni il più possibile simili a quelle dell'uscita dalla bocca del pozzo petrolifero è stato necessario elaborare un sistema per prima saturare e poi desorbire il gas dal fango, il tutto in condizioni controllate e ripetibili, così da poter avere una valida base per il confronto dei dati.

Lo schema seguito è il seguente:



Prima di andare a descrivere la procedura utilizzata è necessario descrivere e caratterizzare le apparecchiature utilizzate per svolgere il ciclo sopra indicato.

3.1 Blocco assorbimento

Per le fasi di assorbimento è stata utilizzata un'autoclave in acciaio inox Büchiglasuster dalla capienza di 1 litro, di seguito sono riportate alcune caratteristiche strutturali.

	Interno	Mantello
Volume	1000 [ml]	300 [ml]
P massima	60 [bar]	20 [bar]
T massima	250 [°C]	250[°C]

Tabella 5: (13) Proprietà reattore.



Figura 17: Reattore/Autoclave.

L'unità è composta da un vessel in acciaio di capienza 1 litro incamiciato e con agitatore. La camicia è collegata tramite tubi ad un bagno ad acqua la cui temperatura è modulabile a piacere, il controllo della temperatura è fondamentale per avere delle prove riproducibili. L'agitatore è composto da un albero dotato di tre pale nell'estremità inferiore, mentre l'estremità superiore è collegata alla testa del reattore dove, tramite un magnetic driver, viene impressa la rotazione. Il magnetic driver è costituito da una coppia di magneti posti al di sopra ed al di sotto della testa del reattore: il magnete inferiore è collegato all'agitatore mentre quello superiore è congiunto, tramite albero di trasmissione, al motore elettrico, il quale imprimendo una rotazione al magnete superiore la trasmette anche a quello inferiore, tutto questo accade mantenendo i due sistemi separati fisicamente da una parete in acciaio, evitando così perdite per trafilazione o altri fenomeni simili. La velocità di agitazione mantenuta è stata di 1000 rpm. L'agitazione è fondamentale in quanto, oltre a mantenere le componenti nel fango sospese e ben miscelate (garantendo quindi l'uniformità della miscela), consente un facile e rapido assorbimento del gas iniettato nel reattore ed un buon scambio termico, aumentando la superficie di scambio e consentendo di lavorare in moto turbolento, diminuendo anche la viscosità del fango. Nell'autoclave è anche presente un frangiflutti connesso staticamente alla testa del reattore mentre sul fondo troviamo una valvola per lo scarico dei liquidi. La parte superiore è flangiata permettendo l'inserimento di una guarnizione in gomma ed il collegamento con la testa del reattore.

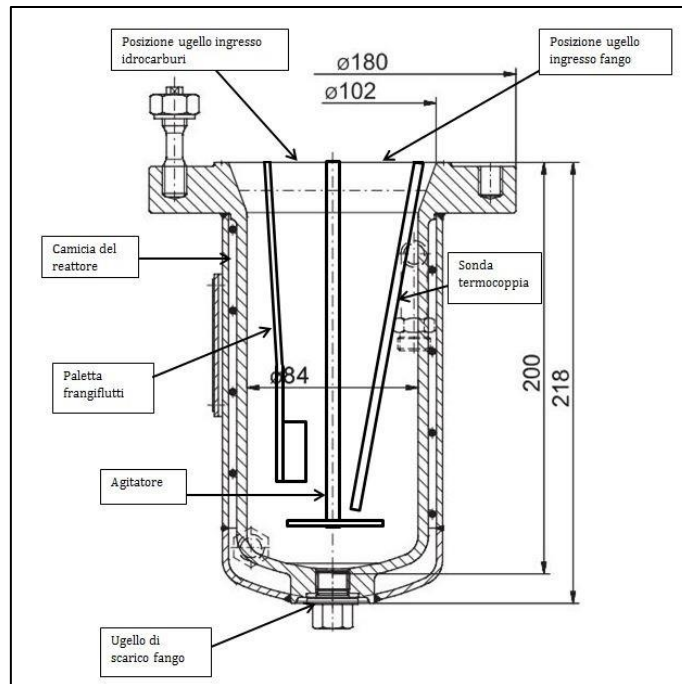


Figura 18: (13) Sezione corpo del reattore.

La testa del reattore è invece vincolata al supporto fisso che sostiene tutta l'autoclave, dotata di flangiatura per un corretto collegamento con il corpo del reattore, in modo da garantire il perfetto isolamento del sistema con l'esterno. Sono presenti diverse connessioni per valvole e strumenti di misura. La testa ha anche una camicatura indipendente rispetto a quella del corpo del reattore, così da poter gestire in maniera autonoma la temperatura.

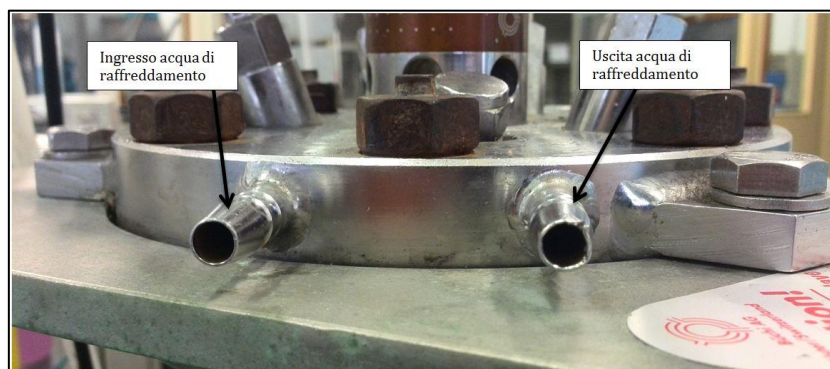


Figura 19: (13) Dettaglio testa: ingresso ed uscita acqua in camicia.

I nostri predecessori hanno raffreddato la testa del reattore con una portata costante di acqua da rete idrica, questa scelta, oltre a comportare un ingente spreco di acqua pulita, rendeva il sistema poco affidabile: durante i mesi delle prove (nel nostro caso da gennaio a fine luglio) la temperatura dell'acqua di rete varia di alcuni gradi, inoltre nell'arco delle ventiquattro ore le perdite di carico ed i consumi sulla rete locale del Politecnico cambiano, influenzando quindi sulla portata totale uscente dal rubinetto. Di questo fenomeno abbiamo avuto una evidenza sperimentale: nell'immagine sotto vediamo il grafico di assorbimento di aria all'interno del fango PHPA, nella parte cerchiata possiamo notare un picco anomalo, il quale è dovuto ad una leggera diminuzione della portata di acqua alla testa per opera nostra, segno dell'importanza dell'avere un sistema il più stabile e controllato possibile.

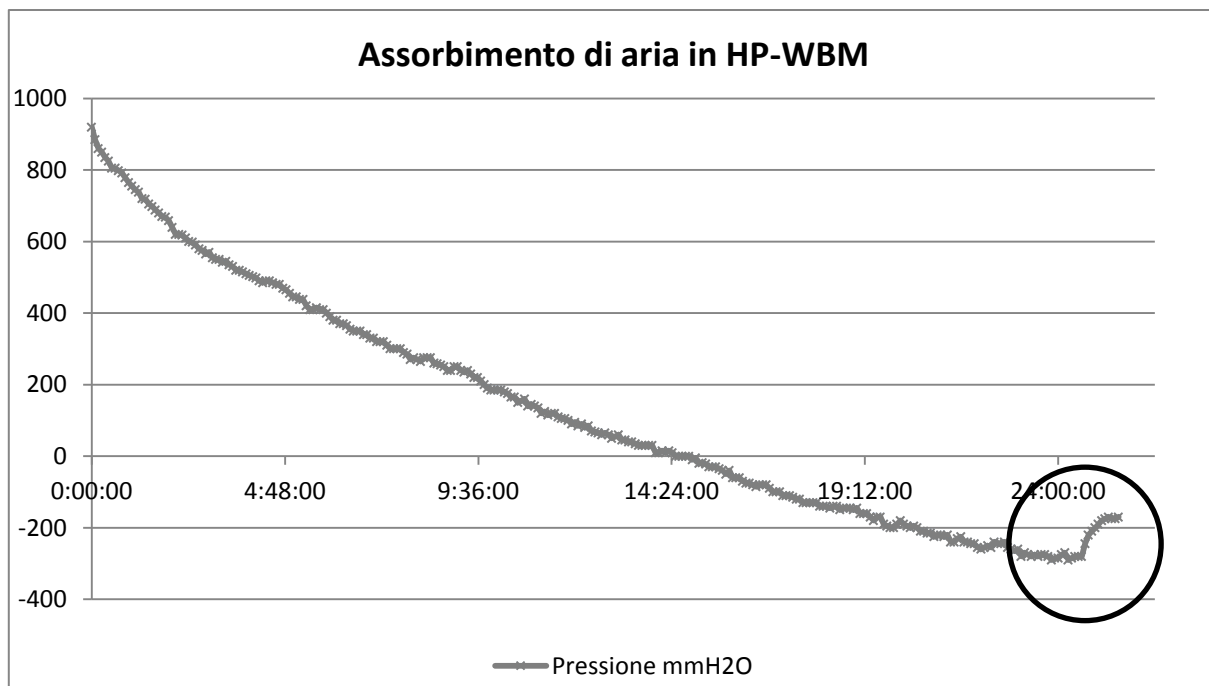


Figura 20: Diagramma assorbimento aria in HP-WBM.

Si è quindi optato per collegare la testa del reattore con un bagno ad acqua a 30°C. La scelta di questa temperatura è legata sia alla necessità di mantenere una continuità con le condizioni di lavoro dei nostri predecessori sia per limitare la conduzione di calore dal corpo del reattore (a 50°C) e permettere al bagno di mantenere la temperatura costante in qualsiasi periodo dell'anno (in inverno la temperatura della stanza è di 18-20°C, in estate può arrivare anche a 25-28°C, invece la temperatura di 30°C evita influenze esterne cosa che non avremmo potuto garantire, in particolar modo nelle ore notturne).

Alla testa del reattore sono quindi collegati l'albero motore con annesso agitatore ed il frangiflutti. Oltre a questi elementi sono connessi il sensore di temperatura (una termocoppia), la valvola di scarico della fase gassosa, la valvola di carico del fango, il setto attraverso il quale viene caricato il gas alcano e il sensore di pressione (tubo ad U).



- | | |
|---|--|
| 1. Valvola di sfiato dei gas | 5. Ingresso ed uscita acqua di raffreddamento testa |
| 2. Connessione al manometro | 6. Setto in gomma per carico del gas |
| 3. Magnetic driver e connessione al motore | 7. Valvola di carico del fango |
| 4. Termocoppia | |

Figura 21: Dettaglio strumentazione testa del reattore.

La valvola di carico del fango non è altro che una normale valvola a sfera che presenta una connessione con la testa del reattore a un'estremità, mentre all'altra è dotata di un lungo tubo in gomma che viene solitamente immerso nel fango per la fase di carico.



Figura 22: Valvola di sfogo e connettore al manometro, valvola di carico del fango.

La valvola di scarico della fase gassosa, oltre a garantire lo sfiato in caso di sovrappressioni/sottopressioni tramite apertura manuale, è fondamentale per la fase di carico del fango nel reattore. Durante il processo vengono chiuse tutte le valvole ad eccezione di quella di carico del fango e di quella di scarico della fase gassosa. A quest'ultima si collega la pompa da vuoto in modo da indurre una depressione nell'autoclave e di conseguenza l'aspirazione della valvola di carico aperta, che pesca il fango dal becker in cui è tuffato il tubo in gomma connesso alla suddetta valvola.

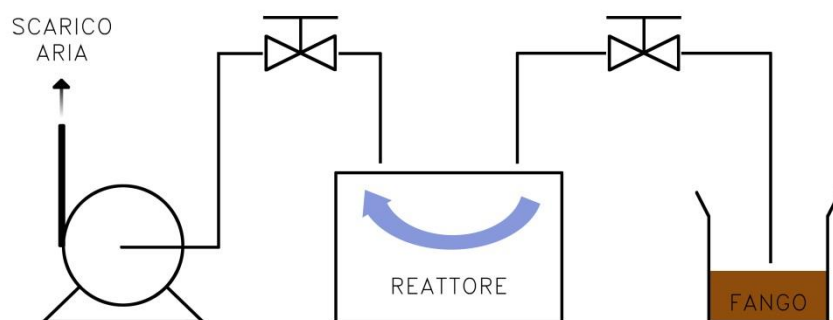


Figura 23: Schema esemplificativo del carico del fango.

La termocoppia è lo strumento che consente di misurare la temperatura all'interno del nostro sistema batch. Esso si basa sul principio di variazione della quantità di corrente circolante tra due fili di materiale diverso in funzione della temperatura. Nel nostro caso la termocoppia vera e propria

è contenuta in uno shell di acciaio collegato alla testa del reattore così da poter misurare la temperatura fino al centro dell'autoclave.



Figura 24: Esempio di termocoppia con shell metallico.

Una volta che l'autoclave è carica ed in condizioni stazionarie di temperatura ed agitazione, vengono chiuse tutte le valvole collegate alla testa e connesso il sensore di pressione. Esso è composto da un tubo ad U in vetro collegato ad una estremità con la testa del reattore mentre l'altra estremità è in contatto con l'ambiente esterno. Metà del tubo è riempita con acqua che, in condizioni di equilibrio di pressione tra l'interno e l'esterno dell'autoclave, si ripartisce tra i due rami del tubo in maniera uguale. Nel caso in cui la pressione nell'autoclave aumenti il pelo libero dell'acqua nel braccio connesso al sistema viene spinto verso il basso e, di conseguenza, il braccio a contatto con l'atmosfera si alza della stessa quantità (essendo l'acqua un fluido incompressibile). Misurando lo spostamento dalla condizione di equilibrio delle due superfici è possibile valutare la differenza di pressione tra l'interno e l'esterno dell'autoclave.

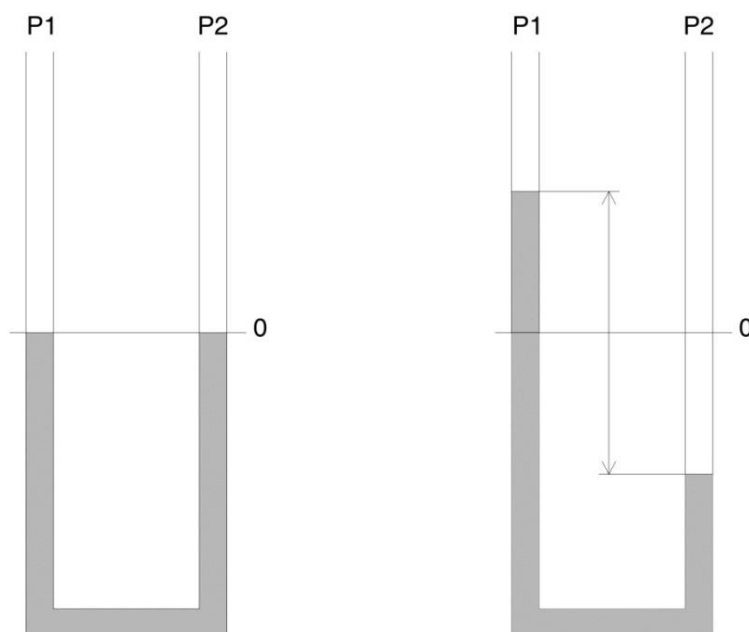


Figura 25: Manometro ad U.

Questo parametro è fondamentale per poter analizzare l'andamento e la quantità di gas assorbito dal fango.

La misurazione di pressione è possibile applicando la legge di Stevino al tubo a U:

$$|P_2 - P_1| = \rho \cdot g \cdot h \quad [\text{Pa}]$$

Con:

- $g = 9.81 \text{ [m/s}^2\text{]}$ accelerazione di gravità,
- $\rho \text{ [Kg/m}^3\text{]}$ è la densità del fluido utilizzato, 1000 per l'acqua,
- $h \text{ [m]}$ è l'altezza della colonna misurata come distanza tra i due peli liberi dell'acqua

La differenza di pressione così misurata equivale alla pressione parziale dei gas immessi nel reattore:

$$|P_2 - P_1| = P_i = P_2 \cdot x_i$$

Dove:

- P_2 è la pressione totale all'interno del reattore,
- P_1 è la pressione esterna al reattore (ambiente),
- P_i è la componente di pressione data dal gas iniettato,
- x_i è la frazione molare del gas caricato, considerato che l'iniezione nel reattore avviene direttamente dalla bombola (che contiene gas puro al 99.9%) possiamo ritenere $x_i \rightarrow 1$.

Lavorando in condizioni di bassa pressione riteniamo valido l'utilizzo della legge dei gas perfetti, infatti conoscendo la pressione del gas all'interno del reattore possiamo agevolmente ottenere il numero di moli:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

Dove il volume V equivale alla differenza tra il volume totale dell'autoclave meno quello del fango caricato, R è la costante universale dei gas, T la temperatura espressa in Kelvin e n_i il numero di moli.

Sostituendo e rielaborando la formula si ottiene quindi:

$$n_i = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot V}{R \cdot T}$$

E' quindi possibile conoscere in ogni istante il numero di moli caricate ed assorbite dal gas valutando la pressione del gas nel reattore.

Il carico del gas avviene tramite un opportuno componente da noi modificato rispetto alla previa configurazione: in precedenza infatti era necessario, per caricare i gas, un complicato sistema di valvole e dispositivi di spurgo per assicurare che nei condotti di collegamento tra testa del reattore e la bombola di gas non ci fossero tracce di aria che andassero a diluire le portate in fase di carico; viste le necessità di frequente ricarica riscontrate dai nostri predecessori questo sistema risultava poco performante e richiedeva importanti quantitativi di gas per lo spurgo prima di ogni ricarica, oltre al tempo che ciò richiedeva. A tutto questo si aggiunge la necessità di iniettare nel reattore pentano, componente liquido in condizioni ambiente ma che a 50°C è gassoso, che non può essere iniettato direttamente liquido onde evitare il rischio di insorgenza di equilibri liquido-liquido-vapore

indesiderati, richiede quindi di essere vaporizzato garantendo la concentrazione il più possibile unitaria in fase gas.



Figura 26: Condotto cilindrico per il carico del gas e dado forato dotato di setto.

La soluzione a questi due problemi è stata di sfruttare un piccolo condotto cilindrico in acciaio collegato alla testa del reattore e filettato alla sommità: un setto di gomma come quelli impiegati sugli iniettori delle colonne cromatografiche è stato fissato con un dado opportunamente forato.

Questo sistema ha consentito di iniettare direttamente dalla bombola nella testa del reattore implementando al beccuccio delle bombole un comune ago di siringa commerciale, si è così rimossa la necessità di spurghi e valvole. Per quanto riguarda l'iniezione del pentano il sistema da noi sopra descritto si è dimostrato ideale per la carica diretta del componente in fase liquida: infatti inserendo lungo il corpo del cilindretto un sottile filo metallico (diametro filo < 1mm) attorcigliato casualmente questo funge da "rompi-goccia" di pentano aumentando notevolmente la superficie della goccia e fornendo il calore necessario, garantendo una completa vaporizzazione (il sistema si è dimostrato efficace già a temperatura ambiente, e, lavorando a 50°C, è certa la totale vaporizzazione).



Figura 27: Dettaglio della spirale "rompigoccia".

Un'altra importante innovazione da noi implementata riguarda il manometro ad acqua e la registrazione dei valori di assorbimento. I nostri predecessori infatti si sono limitati ad appuntare saltuariamente i valori del manometro per fini puramente di controllo del processo, abbiamo invece voluto analizzare più approfonditamente l'andamento dell'assorbimento del gas per studiare

eventuali relazioni tra assorbimento e desorbimento. Per fare ciò sono state installate due webcam che, ad intervalli regolari di cinque minuti, acquisissero una foto del tubo ad U in modo da permetterci di ricostruire la dinamica completa degli assorbimenti.

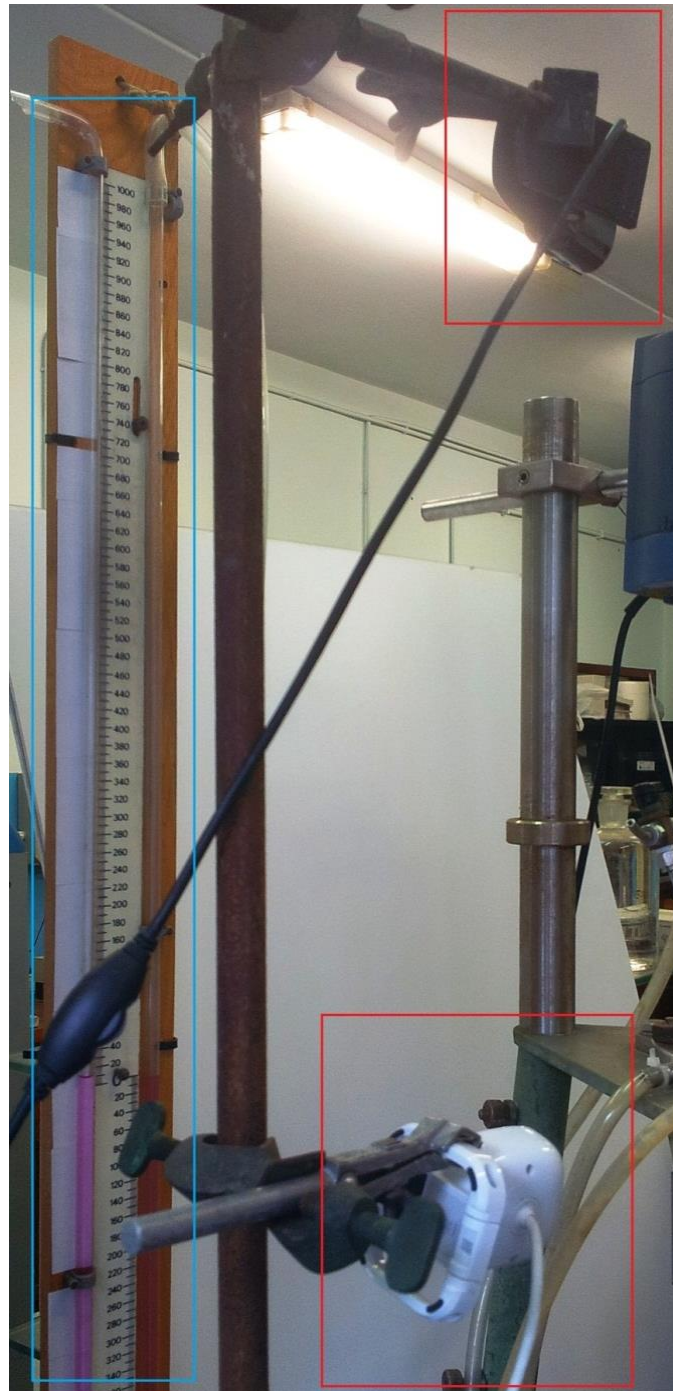


Figura 28: Sistema rilevazione pressione con webcam.

Un esempio del risultato di questa novità è apprezzabile in figura 28.

La necessità di avere due webcam è legata semplicemente al campo visivo delle singole camere che è risultato coprire solo metà circa dell'intervallo completo.

Questa aggiunta al corredo dei dati della componente di assorbimento ha consentito di ottenere interessanti risultati e confronti utili per apprendere a pieno alcune relazioni tra gas e fase liquida.

3.2 Blocco desorbimento

Una volta che il fango all'interno del reattore/autoclave è saturo è necessario scaricarlo per poter testare le cinetiche di desorbimento. Per farlo è necessario avere un sistema chiuso ed isolato ma che allo stesso tempo consenta di effettuare prelievi del gas in equilibrio sopra alla fase liquida. Si è quindi optato per l'uso di beute dal volume di 300ml dotate di collo filettato. A quest'ultimo viene avvitato un tappo in plastica forato in cui è inserito un setto in gomma, il quale garantisce l'isolamento del sistema dall'esterno ed allo stesso tempo permette di eseguire prelievi per mezzo di una apposita siringa.



Figura 29: Beuta piena di fango PPHA completa di tappo.

La beuta viene normalmente riempita di fango fino a 295ml così da assicurare uno spazio di testa ridotto in cui il gas può desorbire e portarsi in equilibrio (come vedremo nel capitolo 3.6 infatti un ridotto spazio di testa consente di ridurre l'incertezza delle misure).

Per i prelievi viene utilizzata una siringa tecnica per gas cromatografia dal volume massimo di 0.5ml con apposito ago dalla punta ricurva: questo accorgimento permette di inserire e sfilare la siringa dal setto senza danneggiare eccessivamente la superficie, limitando il rischio di perdite.

3.3. Gascromatografia

La cromatografia si basa sul principio di affinità delle molecole e degli ioni nei confronti di due diverse fasi: le sostanze vengono trasferite da una fase all'altra, a esse più affine, e vengono così separate da altre sostanze che invece sono più solubili nella fase da cui si effettua l'estrazione. Solitamente una delle fasi viene immobilizzata (fase stazionaria) mentre l'altra fase, detta fase mobile, è libera di scorrere sulla fase stazionaria trascinando con sé i composti affini ed eseguendo la separazione. Al termine della fase estrattiva è solitamente previsto uno strumento di analisi dei composti separati.

In gascromatografia la fase stazionaria è rappresentata da una colonna impaccata o capillare in cui è depositato un solido granulare poroso o un liquido assorbito su un supporto inerte, mentre la fase mobile è chiamata carrier ed è una miscela di gas atta al trasporto dei componenti. Al termine della colonna è posto il rilevatore che nel nostro caso è stato di tipo FID.

La fase mobile ha il compito di trasportare con sé le sostanze che vengono gradualmente rilasciate dalla fase stazionaria; devono essere chimicamente inerti nei confronti delle varie fasi, solitamente si usano gas nobili altamente puri (Ar, He) privi di umidità, ossigeno o idrocarburi e devono soprattutto essere compatibili con il rilevatore in modo da non generare segnali di fondo/errore.

Nel nostro caso è stato utilizzato elio.

Nella gascromatografia il meccanismo di separazione è quello dell'adsorbimento, poiché sfruttando la forza dei legami deboli che i vari composti formano con la fase stazionaria è possibile separarli ed isolarli. La scelta del tipo di materiale della fase stazionaria è legata al tipo di composti da analizzare ed alla loro polarità.

I materiali più usati sono gel di silice, allumina, carbone attivo, zeoliti o Sali inorganici; nel nostro caso la colonna è di tipo Restek, Rt-Q-BOND.

È possibile avere anche fasi stazionarie liquide ancorate ad un supporto solido inerte (solitamente teflon, diatomee o microsferre in vetro); i liquidi sono generalmente idrocarburi, siliconi, esteri, glicoli, alcoli, poliglicoli, polialcoli, tutti anche ad alto peso molecolare, scelti in funzione del tipo di molecole da separare.

Si tratta di una camera di iniezione in cui il gas o il liquido oggetto dell'analisi viene introdotto tramite siringa o valvola attraverso un setto di gomma siliconica o teflonata posto in cima, alla testa dell'iniettore è convogliato anche il carrier che si miscela con il composto caricato; il tutto è termostato ad alta temperatura così da assicurarsi la completa vaporizzazione del campione che viene trascinato verso la testa della colonna formando una banda il più compatta possibile.

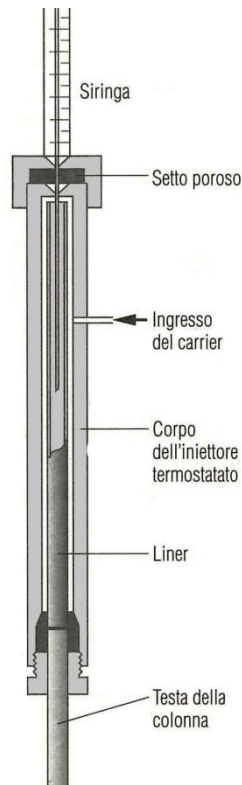


Figura 30: (16) Esempio di camera di iniezione.

Le colonne cromatografiche si distinguono in impaccate e capillari, in funzione del diametro e del materiale di cui sono costituite. In particolare nel nostro caso abbiamo utilizzato una colonna capillare. Questo tipo di colonna è realizzato solitamente in silice fusa, che offre una grande flessibilità d'uso oltre ad inerzia chimica e robustezza e può essere disposta a film lungo le pareti oppure riempire completamente la sezione della colonna. Le colonne possono essere rivestite esternamente in poli-immide, alluminio o oro, in funzione dell'applicazione alla quale sono destinate. Queste colonne possono essere lunghe fino a 100m con diametri esterni di alcuni millimetri, il tutto avvolto in spirali di diametro minimo 10cm.

Nel nostro caso la colonna capillare è lunga 30 metri, con diametro interno di 0.32mm e profondità del film di assorbimento pari a 10 micrometri.

La temperatura è un parametro fondamentale per la separazione dei vari componenti oggetto di analisi: variazioni di decimi di centigrado possono determinare il rilascio o meno della fase adsorbita, è quindi necessario porre la colonna capillare in un "forno" la cui temperatura sia ben controllata e variabile secondo cicli stabiliti e riproducibili in modo da garantire la ripetitività delle analisi nelle medesime condizioni. La camera termostatica, dove è posta la colonna, è quindi una parte fondamentale del gas-cromatografo.

Il ciclo termico da noi utilizzato per le analisi prevede un periodo stazionario di 60 secondi a 50°C per poi aumentare la temperatura di 35°C ogni minuto fino al raggiungimento di 280°C, temperatura alla quale la colonna permane per altri 60 secondi prima di terminare l'analisi.

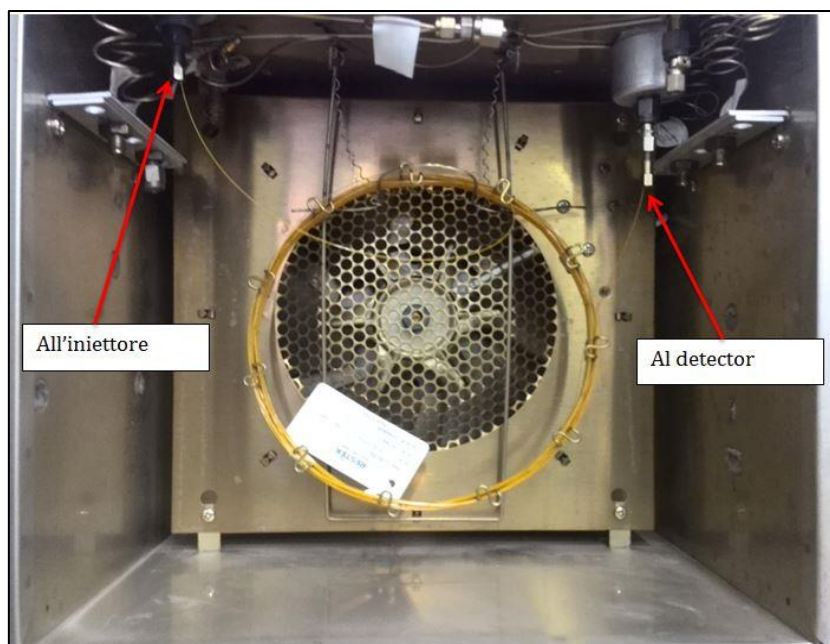


Figura 31: (13) Camera termostatica. Al centro è visibile la colonna avvolta in spire.

Il rivelatore è quella parte che consente al gas-cromatografo di analizzare e riconoscere le quantità dei composti separati dalla colonna. Questi valori vengono ottenuti tramite segnali di diverso tipo (variazione di campo magnetico, di differenza di potenziale, di temperatura...) con metodi distruttivi o non. Il segnale viene poi raccolto ed elaborato da un calcolatore che fornisce il cromatogramma, grafico in cui sono indicati, in funzione del tempo, le aree dei vari picchi e le loro dimensioni così da poter calcolare i quantitativi rilevati tramite rette di taratura.

La nostra apparecchiatura è attrezzata con un FID (Flame Ionisation Detector), un rivelatore di tipo universale e distruttivo. Il carrier viene miscelato con aria e idrogeno per alimentare una piccola fiamma, la quale è avvolta da un collettore cilindrico che funge da anodo (carico positivamente), mentre l'ugello è carico negativamente (catodo), si forma così una debole corrente ionica tra i due elettrodi che sono a d.d.p. costante (circa 300V). Quando un composto viene bruciato si registra una fluttuazione nella d.d.p. proporzionale alla quantità distrutta, questa variazione viene registrata dal rivelatore che la invia al calcolatore per elaborare il segnale e fornire poi il cromatogramma.

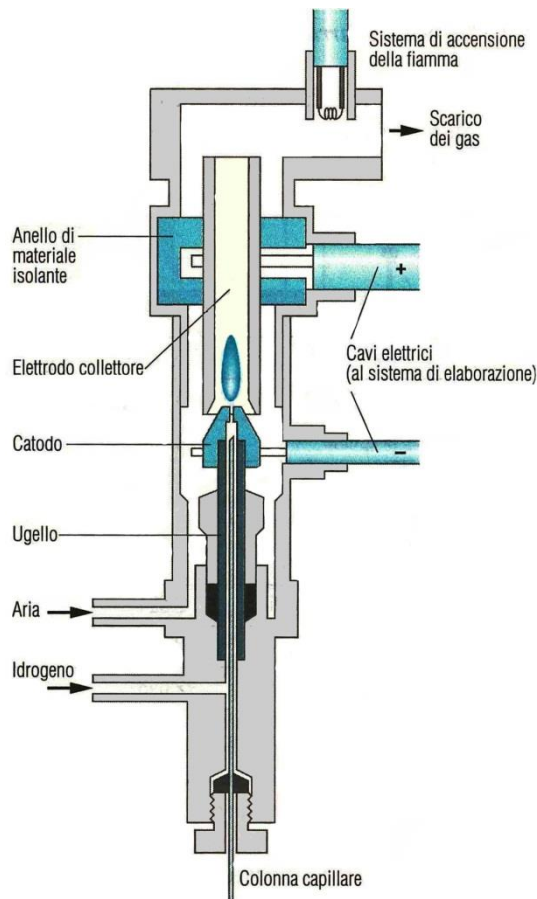


Figura 32: (16) Sezione rilevatore FID.

L'area del picco registrato per una determinata sostanza è proporzionale alla sua quantità nella corrente bruciata, è quindi necessario preparare una serie di campioni a concentrazione nota da analizzare preventivamente, così da poter determinare un'equazione interpolante che correli le concentrazioni con le aree registrate. Tale equazione è detta "retta di taratura" a causa dell'andamento, solitamente, di tipo lineare.

Durante l'analisi dei campioni provenienti dal fango è stato possibile avere certezza che si stesse analizzando un determinato tipo di gas in quanto, a ciclo termico fissato, in funzione del peso molecolare ogni sostanza ha un determinato e caratteristico tempo di residenza all'interno della colonna.

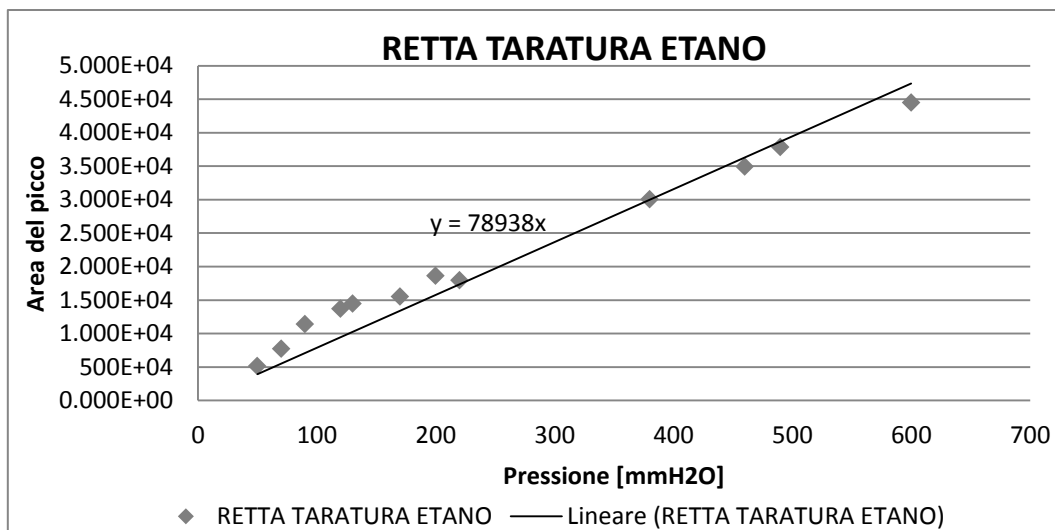


Figura 33: Esempio retta di taratura etano.

Questo metodo di analisi prevede che il campione, una volta prelevato dalla beuta ed iniettato nella camera di iniezione, venga vaporizzato ad alta temperatura, dopodiché esso viene trascinato lungo la colonna a temperatura costante (50°C) per 60secondi dal carrier. In questo intervallo i composti, in base alla loro affinità, in base all'affinità dei composti questi si adsorbono più o meno fortemente lungo la colonna, a questo punto la temperatura gradualmente sale secondo un valore ben definito (35°C/min) fino alla temperatura massima di 280°C, valore a cui la colonna rimane per altri 60secondi prima di terminare l'analisi e cominciare la fase di raffreddamento. Durante tutto il corso dell'operazione al FID arriva il carrier con i singoli composti separati e rilasciati in base all'affinità degli stessi con la colonna alle varie temperature, questi vengono bruciati ed il rilevatore registra il segnale riportato nella forma di picchi sul cromatogramma. A questo punto si sfrutta la retta di taratura per determinare il valore della concentrazione nella corrente di gas analizzata.

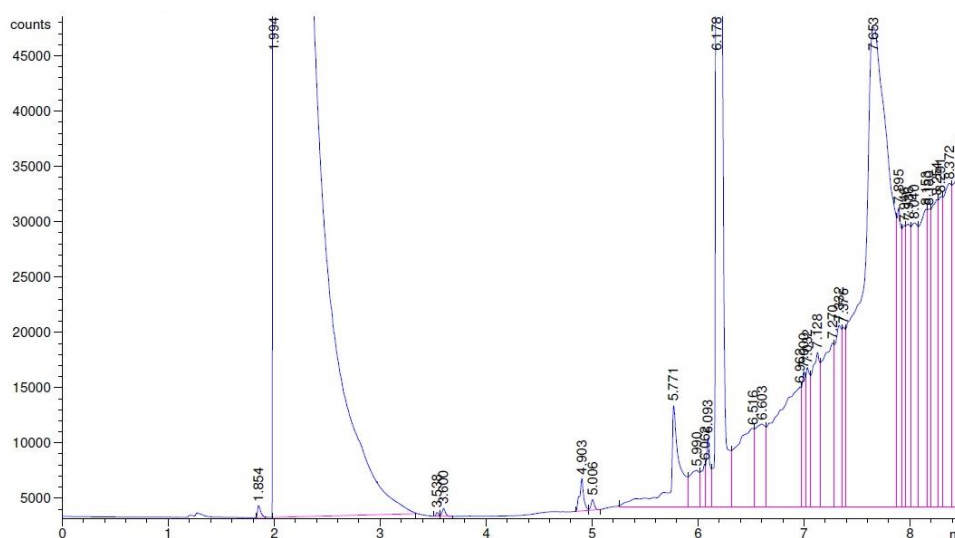


Figura 34: Esempio di cromatogramma.

3.4 Rette di taratura

Per poter utilizzare i cromatogrammi è indispensabile avere a disposizione funzioni matematiche che correlino l'area dei picchi registrati delle singole sostanze con le concentrazioni a essi corrispondenti. Per ottenere tali funzioni è necessario condurre una campagna di analisi al gascromatografo con miscele di gas a concentrazione nota, i valori così raccolti permetteranno di ottenere una funzione che solitamente è di tipo lineare (da qui il nome "rette di taratura") per il calcolo delle concentrazioni; per un singolo gas è possibile avere diverse rette in base all'intervallo di concentrazione campionato.

Per poter eseguire queste prove è stato quindi necessario progettare un sistema che consentisse, a partire dalla bombola di idrocarburo gassoso puro, di ottenere una miscela in ambiente isolato alla concentrazione voluta e alla temperatura di 50°C. Ci siamo quindi avvalsi di un piccolo reattore con camiciatura, completamente in vetro, dotato nella parte superiore di due colli a smeriglio e un collo filettato.

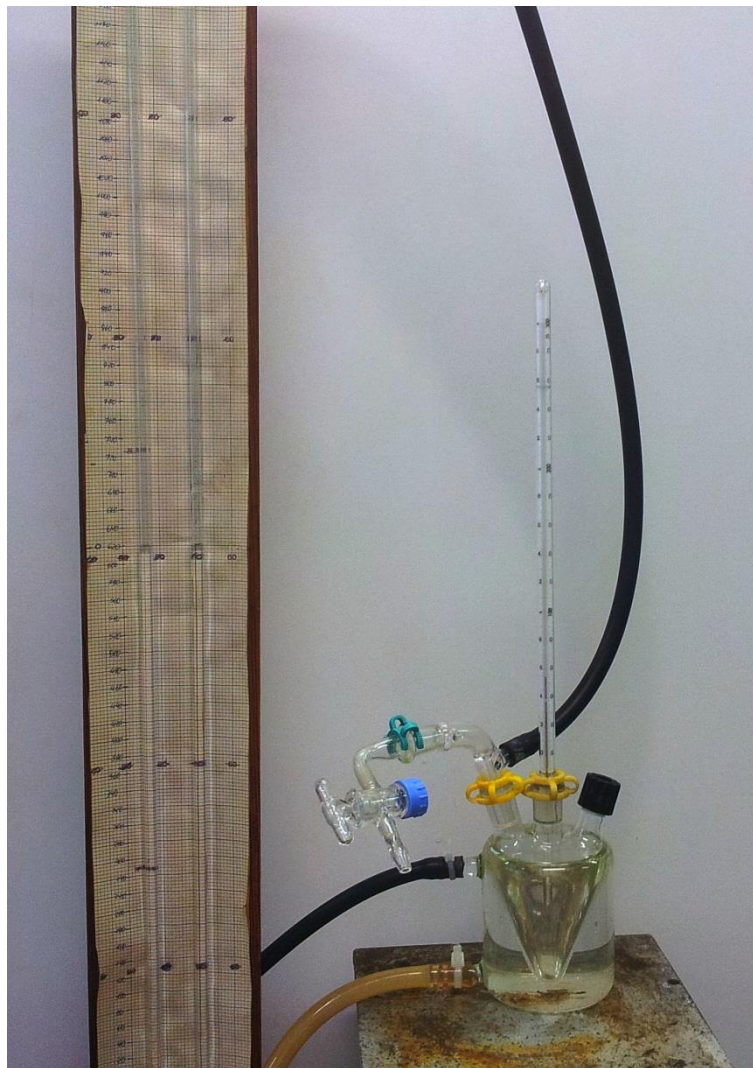
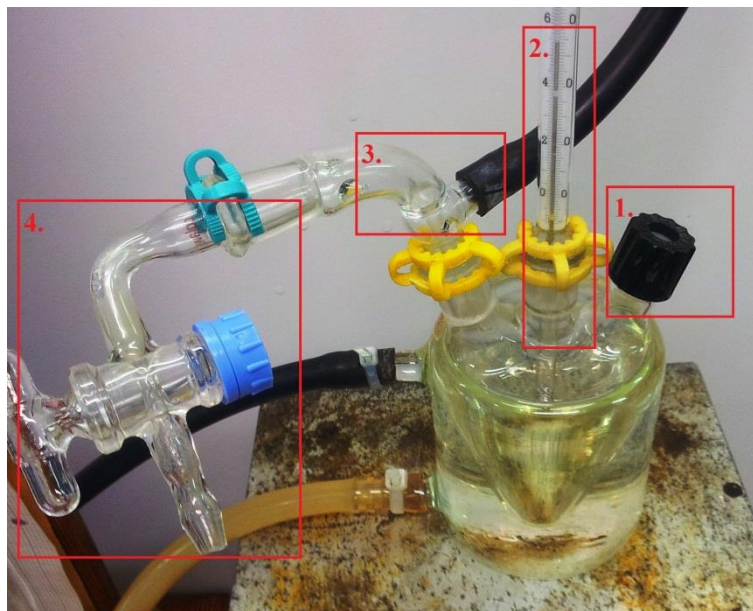


Figura 35: Reattore di taratura e manometro (tubo ad U).

Al collo filettato è stato avvitato un tappo forato dotato di setto in gomma, così da consentire il carico e prelievo del gas nel sistema chiuso. Il primo collo smerigliato è stato riservato al termometro a mercurio così da avere sempre il controllo della situazione termica interna al reattore. Per concludere, all'ultimo collo è stata collegata una particolare prolunga ricurva, lunga circa 10cm, alla cui estremità è stata posta una valvola. Lungo il corpo è predisposto l'attacco per un tubo, il quale è stato collegato al manometro ad acqua; la valvola è stata utilizzata come sfiato e condotto di aspirazione per la pulizia del reattore tra una prova e l'altra.



1. Tappo con setto in gomma 3. Connessione al manometro
2. Termometro al mercurio 4. Valvola di sfiato

Figura 36: Dettaglio equipaggiamento reattore di taratura.

Tutto il corpo del reattore, dal volume totale di soli 100ml così da garantire limitati gradienti di materia e temperatura, è circondato da una camicia in vetro all'interno della quale scorre in continuo acqua a 50°C, proveniente dal bagno riscaldante del reattore di assorbimento (autoclave).

Dal punto di vista operativo si procede, una volta portata l'acqua della camicia alla temperatura desiderata, a chiudere tutti i condotti disponibili (tappo con setto e valvola di sfiato) così da permettere all'aria contenuta all'interno del reattore di taratura (nome improprio in quanto non avvengono reazioni) di giungere alla temperatura del fluido riscaldante; periodicamente la valvola di sfiato è stata aperta e richiusa così da smaltire la sovrappressione generata dall'aria in riscaldamento (espansione legata all'aumento di temperatura). Una volta che la pressione sul manometro si è mantenuta costante tra uno sfiato e l'altro si è proceduto al carico del gas nel sistema chiuso: per poter aver chiara la concentrazione, analogamente all'assorbimento in autoclave, si è sfruttato la correlazione tra pressione parziale nel sistema chiuso e il numero di moli dettata dalla legge dei gas perfetti.

Caricando gas fino a raggiungere la pressione voluta, si lascia il sistema inalterato per svariate ore (almeno quattro) così da garantire la perfetta diffusione ed espansione (che influisce quindi sulla pressione) del gas.

Registrata la pressione finale raggiunta, dopo questa attesa si procede al prelievo di un volume pari a 0.2ml che viene iniettato nel gascromatografo, il quale fornirà un cromatogramma composto da un solo picco (viene caricato gas puro) di area proporzionale alla pressione nel reattore di taratura, e quindi al numero di moli e alla concentrazione.

L'insieme dei punti a diverse concentrazioni permette di ottenere la retta di taratura per il gas oggetto di analisi (vedi figura 33).

3.5 Metodica operativa e calcolo del coefficiente di ripartizione

Il calcolo di questo coefficiente si articola in diverse fasi, per cui a titolo d'esempio si riporta la procedura di una prova completa, in altre parole dall'assorbimento in reattore all'analisi del desorbimento via gas cromatografica.

ESEMPIO:

Si consideri una prova generica: portato il sistema alla temperatura costante di circa 50°C, vengono caricati 500 ml di fango j nel reattore, sotto continua agitazione, tramite l'apposita valvola.

Quando il fango raggiunge la condizione stazionaria di 50°C tutte le valvole della testa vengono chiuse e viene collegata la bombola di idrocarburo i tramite il setto di gomma, viene quindi iniettato il gas fino a raggiungere sul manometro una pressione corrispondente a 1000 mmH₂O. Questo livello è indicativo del numero di moli di gas presenti nell'ambiente chiuso del reattore, infatti ipotizzando valida la legge dei gas perfetti possiamo scrivere:

$$n_i = \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot g \cdot h_0 \cdot V}{R \cdot T}$$

Con:

$\Delta P = 10 [kPa]$: differenza di pressione al manometro.

$V = 500 [ml]$: volume dello spazio di testa nel reattore, pari al volume del reattore. meno il volume di fango j iniettato.

$R = 8.314 [J/mol \cdot K]$: costante dei gas perfetti.

$\rho_{H_2O} = 1000 [Kg/m^3]$: densità dell'acqua, il fluido del manometro.

$g = 9.81 [m/s^2]$: accelerazione di gravità.

$h_0 = 1 [m]$: altezza iniziale al manometro.

$T = 323.15 [K]$: temperatura nel reattore.

Il numero di moli iniettate di idrocarburo i al tempo $t=0$ è quindi:

$$n_i = \frac{1000 \cdot 9.81 \cdot 1 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 323.15} = 0.0018257 [mol]$$

Con l'avanzare del tempo l'indicatore di livello del manometro comincia a scendere. Essendo certi di avere un sistema chiuso, questo comportamento è imputabile all'assorbimento del gas da parte del fango. Infatti parte delle moli migrano dalla fase gassosa a quella liquida facendo diminuire il numero di moli presenti nello spazio di testa e di conseguenza la pressione.

Con il procedere delle ore si giunge a due possibili scenari:

- il fango è saturo di idrocarburo, l'indicatore di livello del manometro resta costante per più di 3 ore al di sopra del limite di soglia. In questo caso l'assorbimento è da ritenersi concluso e si può procedere allo scarico;
- l'indicatore continuare a scendere fino a raggiungere un valore inferiore a quello del limite di soglia. È necessario iniettare di nuovo il gas.

Per garantire sicurezza e ripetibilità dei dati si è scelto un valore soglia che, una volta raggiunto, implica l'iniezione di nuovo idrocarburo fino a raggiungere nuovamente 1000 mmH₂O, ricominciando il ciclo di assorbimento. Il valore soglia varia in base al tipo di fango ed è scelto empiricamente in base alle esperienze dei nostri predecessori in questo lavoro di tesi.

La procedura sopra descritta è ripetuta fino ad avere la prima situazione presentata, ovvero l'indicatore del manometro costante oltre il valore di soglia.

A questo punto è possibile calcolare la quantità di gas presente nel fango in mmH₂O equivalenti con la formula:

$$h_{TOT} = \sum_{i=1}^K (h_0 - h_i)$$

Con h_0 altezza dell'indicatore del manometro a tempo zero e h_i l'altezza al momento della ricarica di gas.

Da cui si calcola il numero di moli dell'idrocarburo:

$$n_{AS} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot g \cdot h_{TOT} \cdot V}{R \cdot T}$$

Dividendo poi il numero di moli per il volume di fango presente è facilmente possibile determinare la concentrazione di idrocarburo nella fase liquida:

$$C_{j,i}^{L, IN} = \frac{n_{AS}}{V_{FANGO}} \left[\frac{mol}{m^3} \right]$$

Considerato concluso l'assorbimento si procede allo scarico. Quest'ultimo avviene tramite una valvola posizionata sul fondo del reattore che sfocia direttamente in una beuta di volume totale 300 ml, mentre le valvole di testa vengono aperte.

Per avere un errore relativo basso, come dimostrato più avanti, si è scelto di lasciare nella beuta uno spazio di testa di soli 5 ml. Il sistema viene sigillato tramite un tappo a vite e un setto di gomma attraverso cui vengono effettuati i prelievi.

Per mantenere le condizioni di temperatura costanti si immerge la beuta in un bagno ad acqua fissato a 50°C costanti.

Si considera il tempo $t=0$ il momento in cui la beuta viene sigillata col tappo. Da questo momento in poi il fango comincia a desorbire nello spazio di testa e attraverso i prelievi e l'analisi cromatografica è possibile valutare quanto gas il fango abbia desorbito fino a quel momento.

Per garantire l'uniformità delle prove e garantire quindi il confronto tra di esse abbiamo deciso di applicare determinate tempistiche regolari per i prelievi, ovvero: il primo prelievo, con conseguente analisi, viene eseguito dopo un minuto dalla chiusura della beuta, il successivo dopo 4 minuti e poi seguono una serie di analisi ogni quarto d'ora fino a raggiungere un totale di 5-6 analisi dal momento dello scarico. Al termine del primo blocco di analisi è eseguita una pausa di circa trenta minuti per poi effettuare 4-6 analisi a intervalli regolari di 15 minuti. Dopo un periodo di circa 12 ore (notte), a temperatura costante, il fango viene nuovamente analizzato diverse volte a intervalli più o meno regolari in modo da valutare il raggiungimento dello stato stazionario. Prima di scaricare il fango in maniera definitiva e concludere la prova, vengono anche eseguite analisi a seguito di una vigorosa agitazione della beuta, così da fugare ogni dubbio riguardo a possibili fenomeni di stratificazione o resistenza.

Il primo prelievo viene eseguito dopo solo un minuto dalla chiusura della beuta così da poter valutare il valore della velocità al suo massimo, visto che il gradiente di concentrazione è al livello

più alto in questi istanti. Invece la scelta di effettuare un'analisi dopo quattro minuti deriva dalle tempistiche che GEOLOG impiega per i propri strumenti di analisi a bocca di pozzo.

Effettuando il secondo prelievo a quattro minuti dalla chiusura della beuta ed essendo il tempo di un'analisi gascromatografica completa di 14 minuti, si rende necessario infilare l'ago della siringa, dopo averlo prelevato dallo spazio di testa, in un setto di gomma, per evitare perdite di gas.

Dal sistema beuta-tappo si prelevano ogni volta 0.2 ml di gas, che vengono analizzati in gascromatografia. Attraverso questa analisi si ottiene un valore di area del picco di gas che è indicativo della concentrazione del gas all'interno del campione prelevato. Infatti:

$$C_i^G = \frac{A_i}{m_i} \left[\frac{mol}{m^3} \right]$$

Con A_i area del picco e m_i il coefficiente angolare della retta di taratura.

In base alla tipologia di fango utilizzato si riscontrano comportamenti diversi, soprattutto nelle prime 2 ore dallo scarico, ma sostanzialmente la concentrazione del gas in tutti i fanghi aumenta fino ad arrivare a un massimo nelle prime 7-10 ore.

Dopo le prime 12 ore nel momento in cui si ottengono tre analisi di valore simile si considera il fango in equilibrio con lo spazio di testa e il desorbimento concluso.

Per quantificare il coefficiente di ripartizione è necessario determinare la concentrazione nel liquido all'equilibrio.

Considerata $C_{j,i}^{L,IN}$ la concentrazione iniziale di gas i nel fango j , è possibile calcolare il numero di moli iniziali moltiplicando la concentrazione per il volume del fango presente nella beuta:

$$n_{j,i}^{L,IN} = C_{j,i}^{L,IN} \cdot 0.295 \cdot 10^{-3} [mol]$$

Dall'analisi gascromatografica si ottiene la concentrazione dell'idrocarburo i nello spazio di testa, basta quindi moltiplicare questo valore con il volume dello spazio di testa per ottenere il numero di moli nel gas:

$$n_i^G = C_i^G \cdot 0.005 \cdot 10^{-3} [mol]$$

Il numero di moli in equilibrio con lo spazio di testa sarà quindi:

$$n_{j,i}^{L,EQ} = n_{j,i}^{L,IN} - n_i^G [mol]$$

Da cui la concentrazione

$$C_{J,i}^{L,EQ} = \frac{n_{J,i}^{L, EQ}}{V_{beuta} = 0.295 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{mol}{m^3} \right]$$

A questo punto è possibile calcolare il coefficiente di ripartizione così definito

$$K_{J,i}^{EQ,G/L} = \frac{C_i^G}{C_{J,i}^{L, EQ}}$$

Il valore ottenuto ci permette di correlare la concentrazione dell'idrocarburo nel fango a partire dalla concentrazione dello spazio di testa.

Questo coefficiente è valido esclusivamente nelle condizioni operative mantenute durante le prove, ovvero 50° costanti, in condizioni di equilibrio tra gas e liquido e senza scambi di materia tra il sistema gas-liquido e l'ambiente esterno.

Volendo spiegare la scelta di uno spazio di testa così ridotto si è costretti a scrivere il bilancio di materia sulla beuta, che asserisce:

$$n_{J,i}^{M, IN} = n_{J,i}^{M, EQ} + n_i^G$$

Con

$$n_{J,i}^{M, EQ} = C_{J,i}^{M, EQ} \cdot V_{beuta}$$

$$n_i^G = C_i^G \cdot V_{SdT}$$

Da cui il coefficiente di ripartizione:

$$K_{J,i}^{EQ,G/L} = \frac{C_i^G}{C_{J,i}^{M, EQ}} = \frac{C_i^G \cdot V_{beuta}}{n_{J,i}^{M, IN} - C_i^G \cdot V_{SdT}}$$

Essendo $K_{J,i}^{EQ,G/L}$ dipendente dalla C_i^G , lo si deriva rispetto a questa, ottenendo:

$$\frac{dK_{J,i}^{EQ,G/L}}{dC_i^G} = \frac{V_{beuta} + V_{SdT} \cdot K_{J,i}^{EQ,G/L}}{n_{J,i}^{M, IN} - C_i^G \cdot V_{SdT}} = \left(1 + \frac{V_{SdT}}{V_{beuta}} K_{J,i}^{EQ,G/L} \right) \frac{K_{J,i}^{EQ,G/L}}{C_i^G}$$

Discretizzando la formula si ottiene:

$$\frac{\Delta K_{J,i}^{EQ,L^G}}{K_{J,i}^{EQ,L^G}} = \left(1 + \frac{V_{SdT}}{V_{beuta}} K_{J,i}^{EQ,L^G} \right) \cdot \frac{\Delta C_i^G}{C_i^G}$$

Il rapporto $\frac{\Delta K_{J,i}^{EQ,L^G}}{K_{J,i}^{EQ,L^G}}$ rappresenta l'incertezza di misura, la quale dipende quindi da $\frac{\Delta C_i^G}{C_i^G}$, che è funzione dell'incertezza di misura della gascromatografia, $K_{J,i}^{EQ,L^G}$ che dipende dalla sostanza e infine dal rapporto $\frac{V_{SdT}}{V_{beuta}}$.

E' proprio quest'ultimo parametro a giustificare la scelta di uno spazio di testa ridotto, infatti nel nostro caso il rapporto tra i due volumi è:

$$\frac{V_{SdT}}{V_{beuta}} = 0.017$$

CAPITOLO 4: Risultati e loro discussione

4.1 Coefficiente di ripartizione

Il coefficiente di ripartizione si definisce come il rapporto tra la concentrazione di idrocarburo nella fase gassosa e quella nella fase liquida all'equilibrio.

$$K_{J,i}^{EQ,G/L} = \frac{C_i^G}{C_{J,i}^{L, EQ}}$$

4.2 Prove a 50°C

Ognuno dei fanghi ha presentato un comportamento singolare tipico della propria specie, l'accentuarsi di tali comportamenti è legato anche al tipo di gas in esso disciolto. Abbiamo quindi deciso di presentare e discutere per ogni fango i diagrammi di assorbimento e di desorbimento con gas etano, per poi segnalare e analizzare eventuali variazioni di comportamento legate al variare del tipo di gas.

4.2.1 PHPA

4.2.1.1 Assorbimento

Nel grafico in figura 37 è rappresentato l'andamento del livello della colonna d'acqua registrata dal manometro, espressa in mmH₂O, in funzione del tempo.

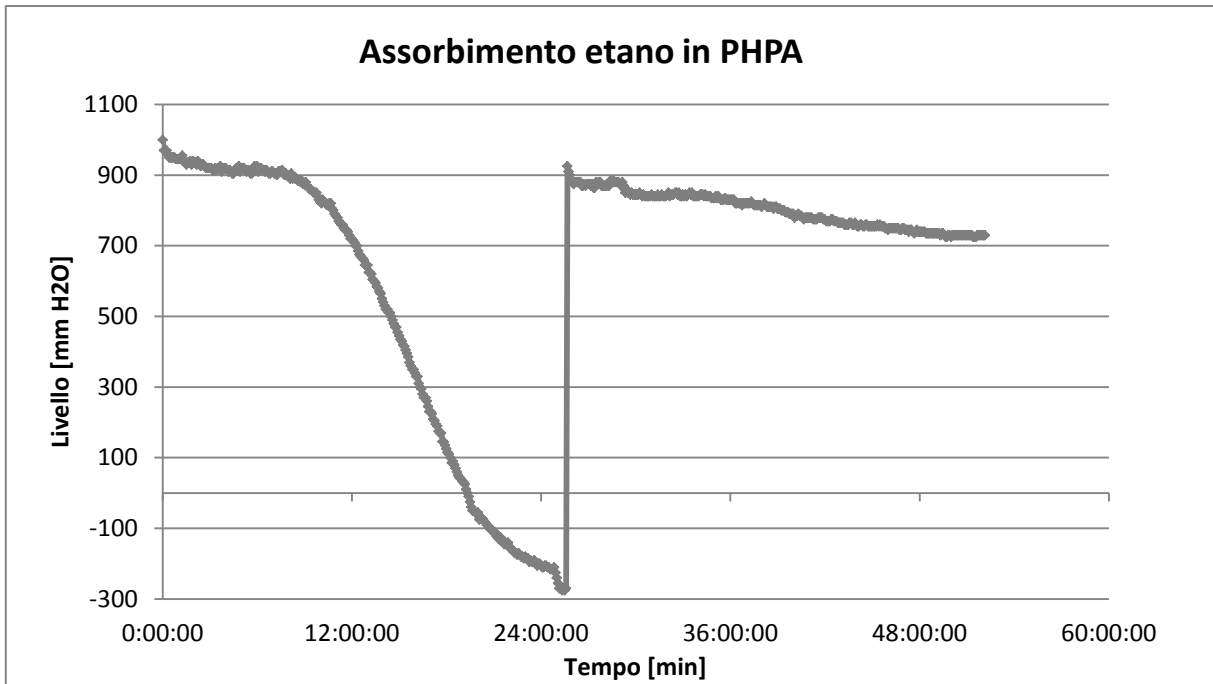


Figura 37: Assorbimento etano in PHPA.

Il PHPA in fase di assorbimento ha dimostrato un comportamento anomalo rispetto agli altri due fanghi oggetto di indagine. Nella fase iniziale infatti anziché assorbire rapidamente il gas, guidato dal grande gradiente di concentrazione, il fango PHPA mostra un “tempo di adattamento” (figura 38) in cui l’assorbimento è estremamente lento

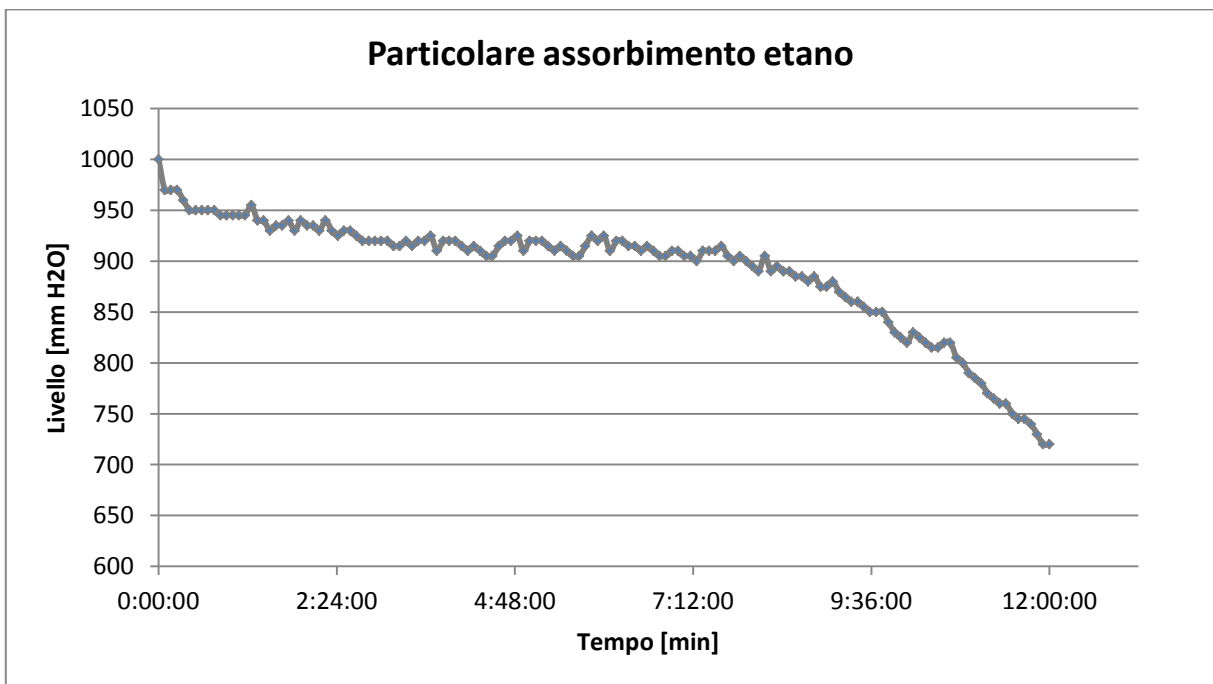


Figura 38: Particolare delle prime dodici ore di assorbimento.

Facendo riferimento alla prova con etano, riportata nel grafico sopra, si può facilmente constatare il trascorrere di 10 ore prima che l'indicatore del livello del manometro scenda di un totale di 200 mmH₂O.

Si riporta in seguito il grafico di assorbimento di etano con curve cumulate (figura 39). Per curve cumulate si intendono le curve ottenute per traslazione delle normali curve di assorbimento in modo da avere un andamento il più continuo possibile:

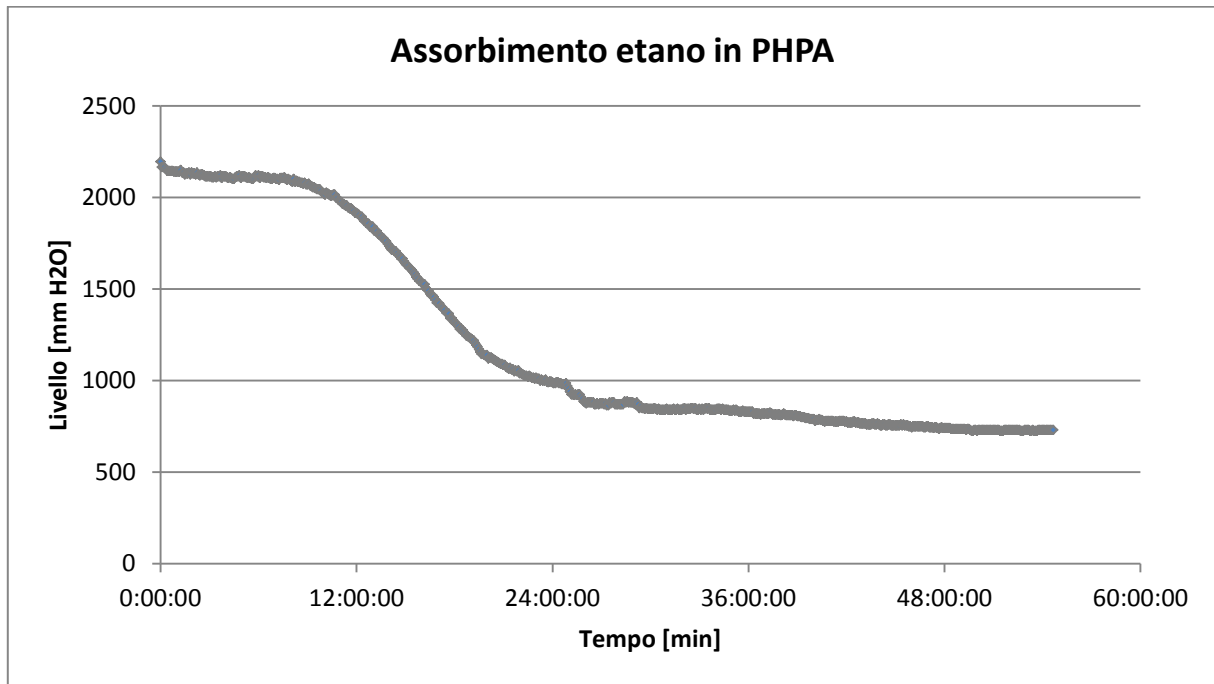


Figura 39: Assorbimento etano in PHPA rappresentato con curve cumulate.

Per completezza di seguito sono indicati risultati di tutte le prove di assorbimento con il fango PHPA, in forma di curva cumulata:

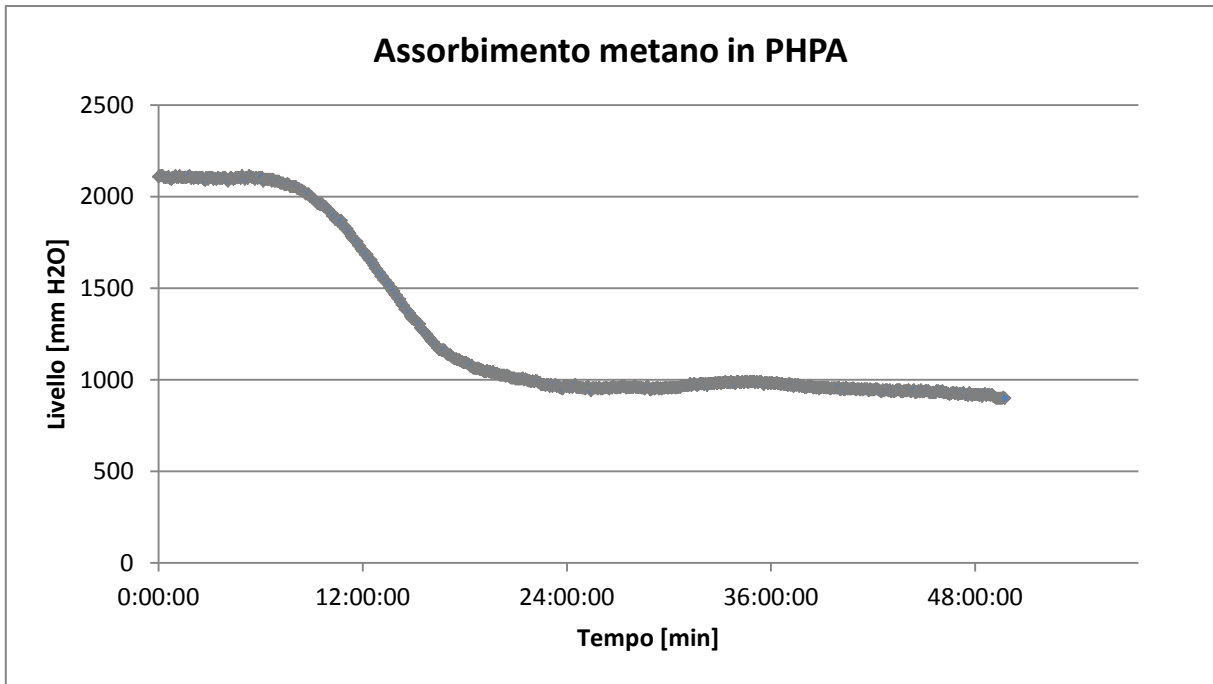


Figura 40: Assorbimento metano in PHPA.

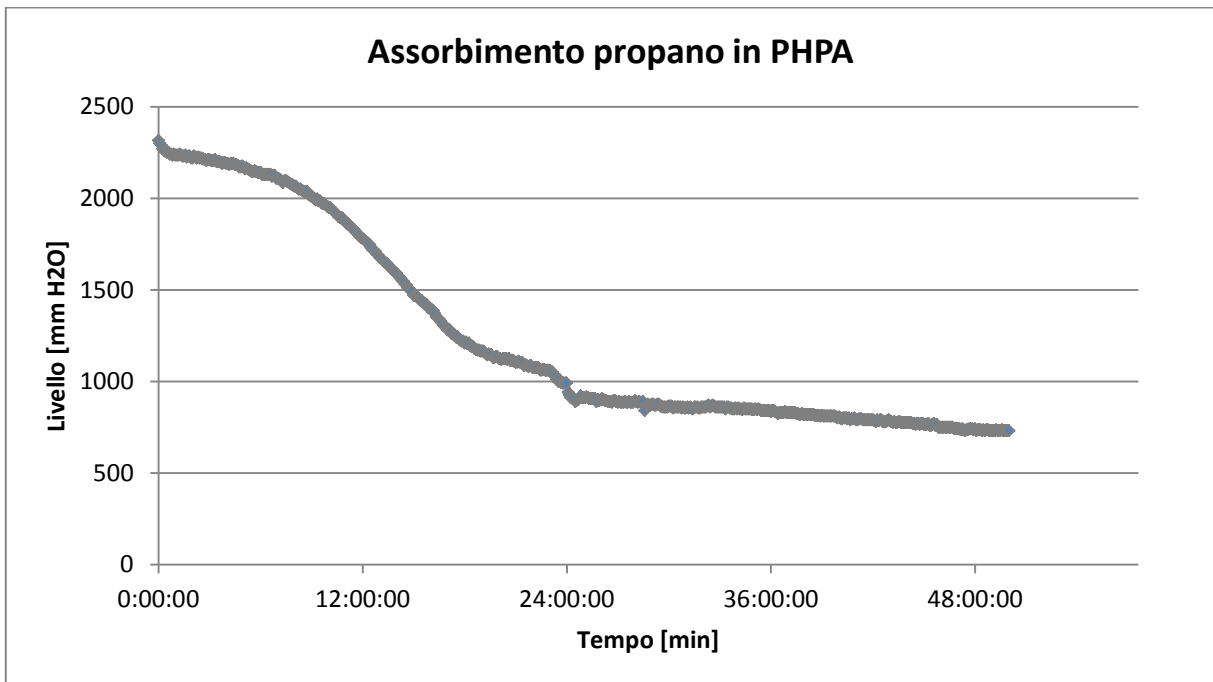


Figura 41: Assorbimento propano in PHPA.

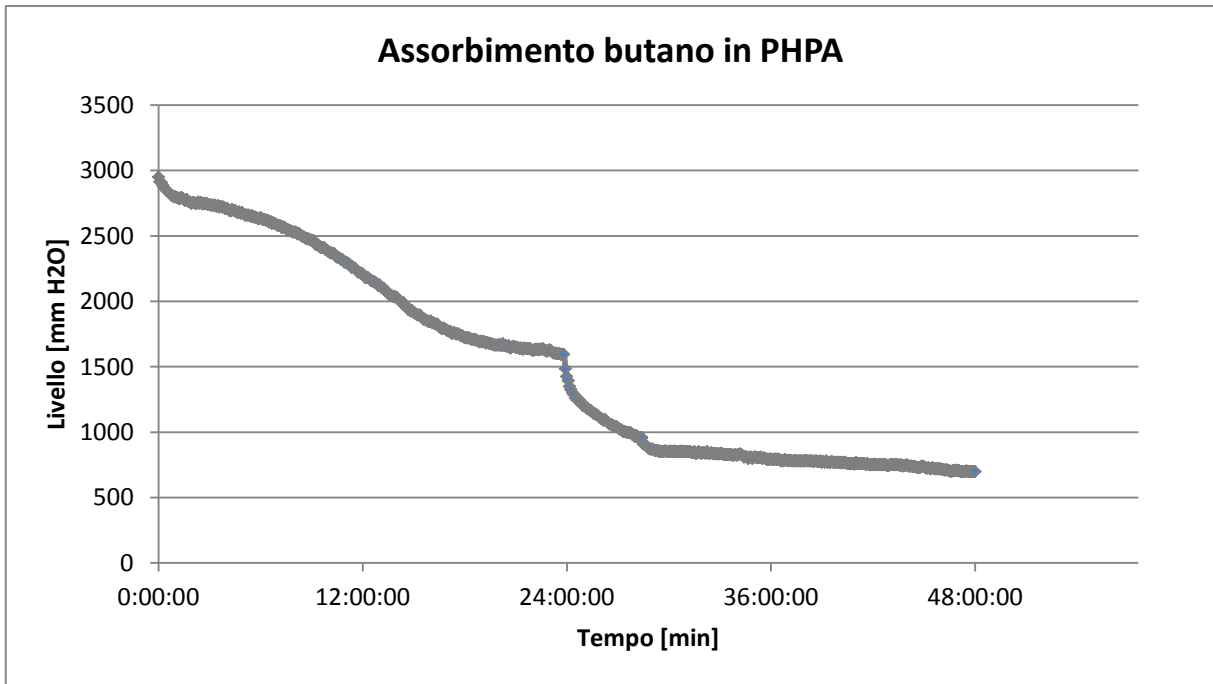


Figura 42: Assorbimento butano in PHPA.

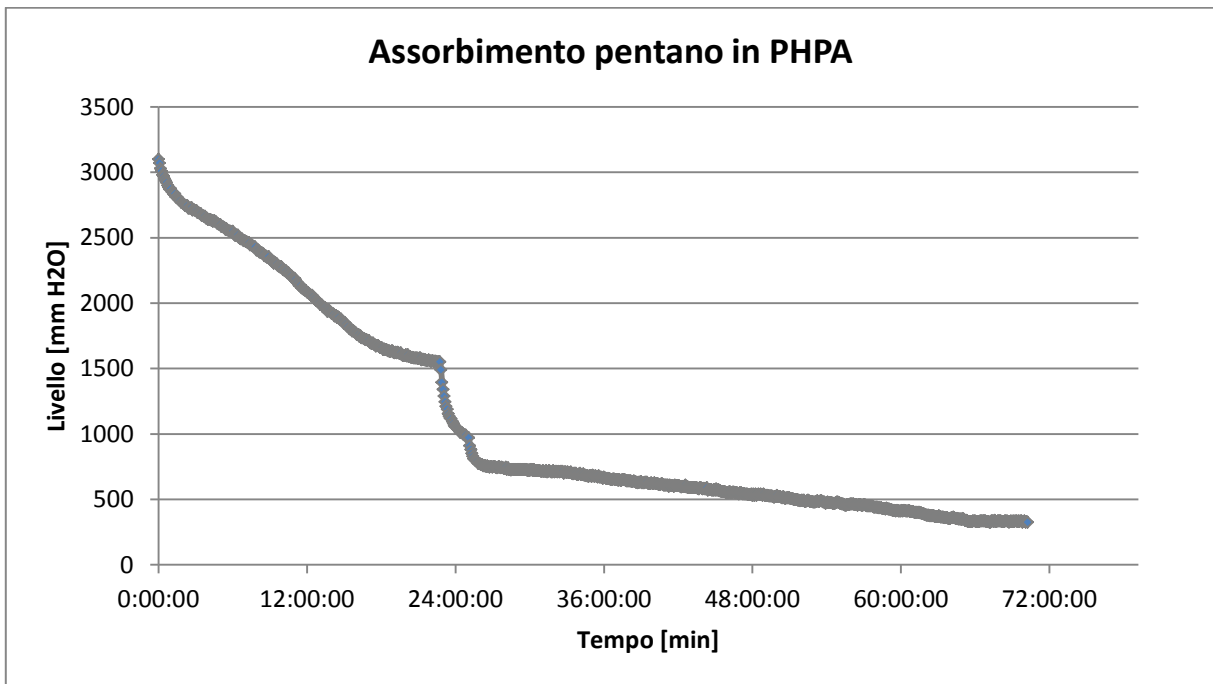


Figura 43: Assorbimento pentano in PHPA.

Confrontando i tratti iniziali delle curve di assorbimento nell'intervallo 0-12 ore si riscontra una diminuzione della durata del “tempo di adattamento” al crescere della lunghezza della catena carboniosa (figura 44).

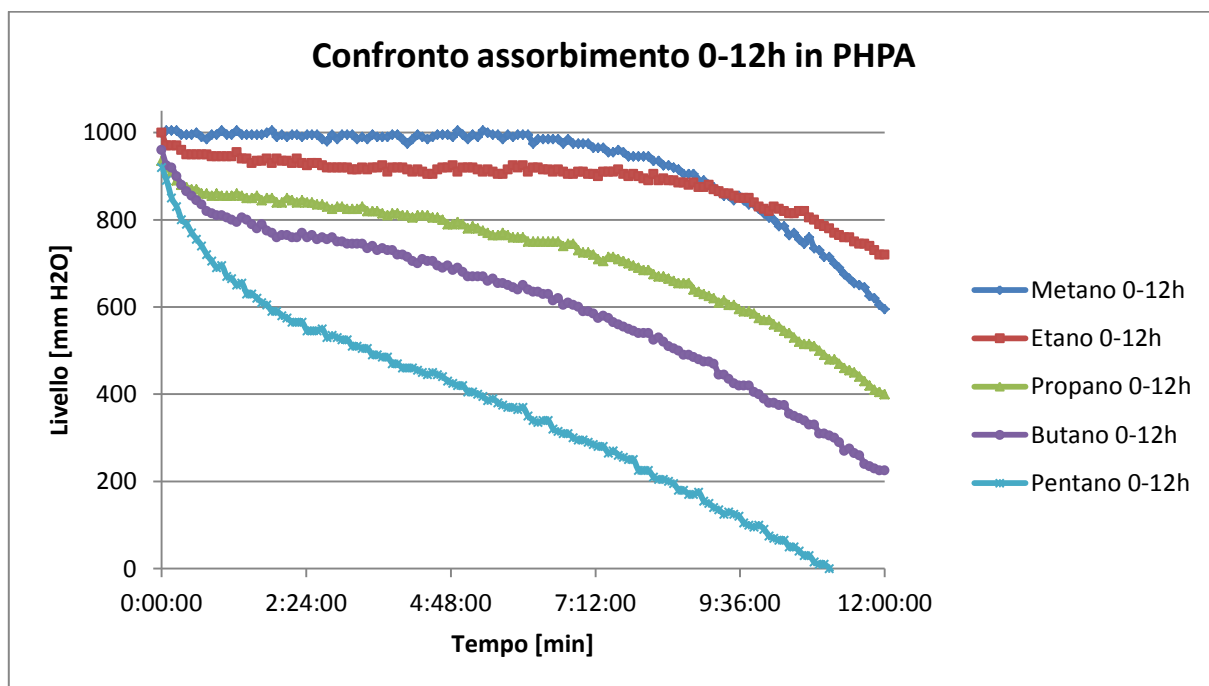


Figura 44: Confronto tra le prime 12 ore di assorbimento di ogni gas con PHPA.

Posto il fatto che il metano ha peso molecolare pari a 16g/mol, mentre l'etano di 30 g/mol, se tale fenomeno fosse dipendente dal solo peso molecolare, nel caso in cui si provasse ad assorbire aria nel fango PHPA ci si aspetterebbe un andamento simile a quello del gas etano ($MM_{\text{ARIA}}=29$ g/mol), o comunque intermedio tra metano ed etano. Come è possibile invece constatare dal grafico seguente (figura 45) l'aria non presenta alcun “tempo di adattamento”, segno di un comportamento esclusivo del fango nei confronti di gas a catena carboniosa corta.

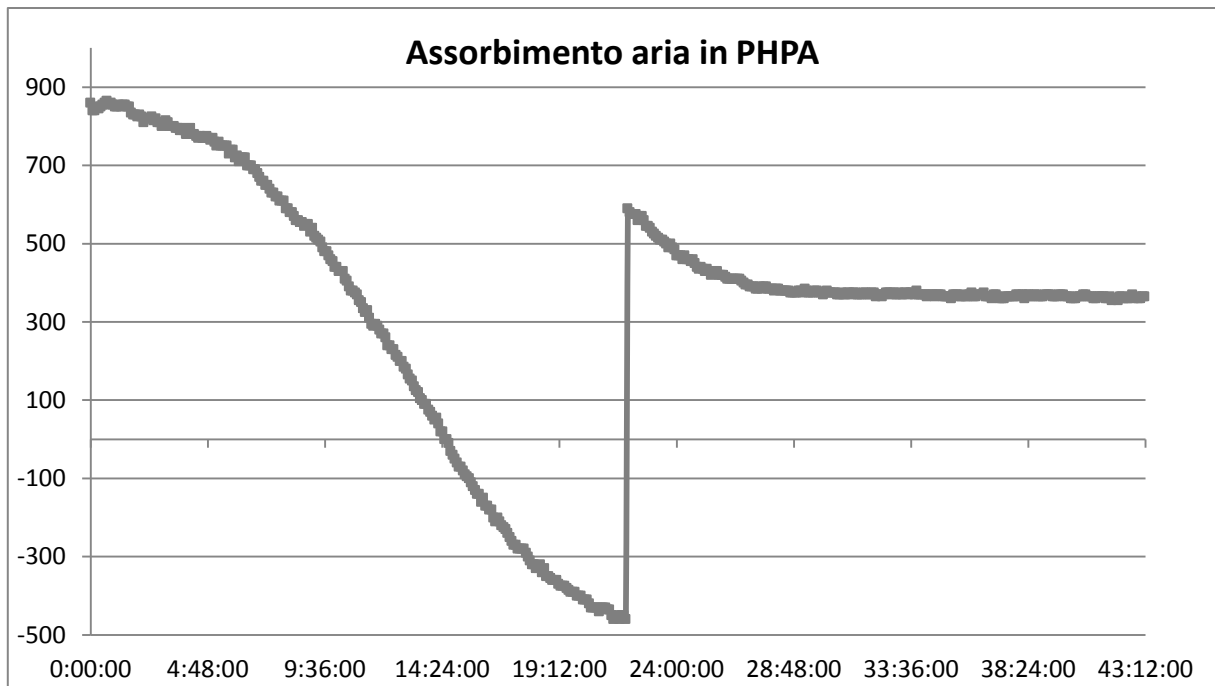


Figura 45: Andamento di assorbimento di aria in fango PHPA.

Andando a valutare la quantità totale di gas in PHPA in funzione del peso molecolare (figura 46) si ottiene un andamento abbastanza lineare:

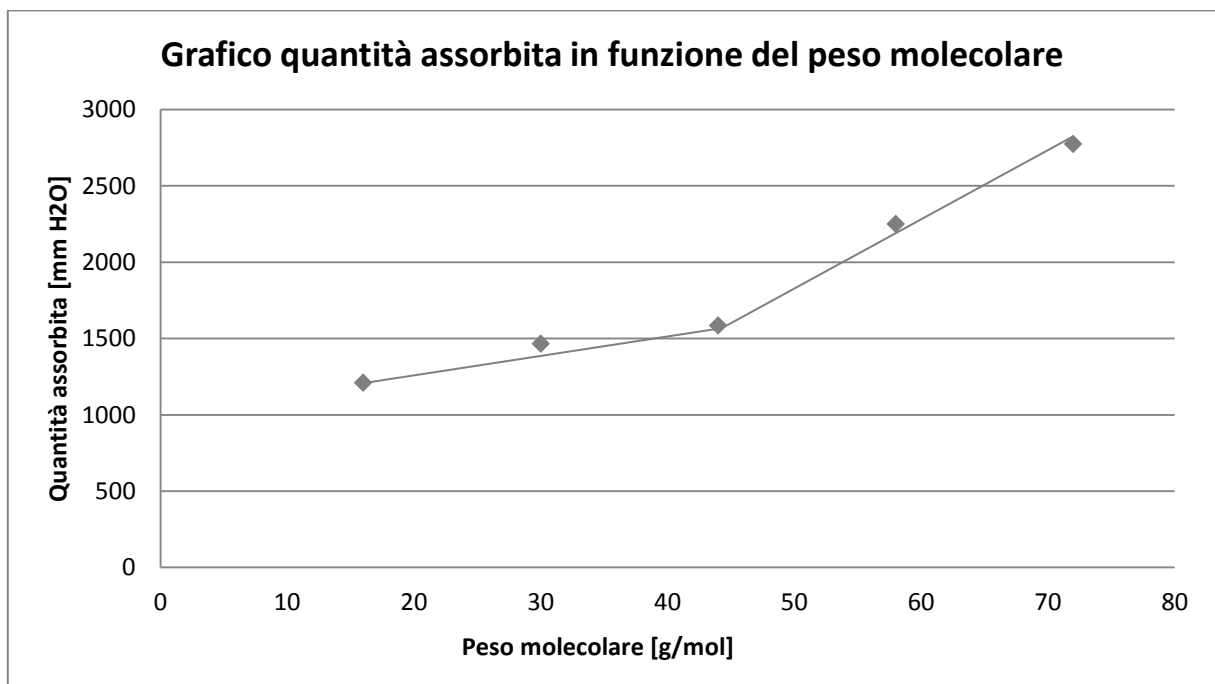


Figura 46: Quantità assorbita di idrocarburo in funzione del proprio peso molecolare.

Gas	PM	mm H ₂ O
metano	16	1210
etano	30	1465
propano	44	1585
butano	58	2250
pentano	72	2775

Tabella 6: Presentazione dati figura 46.

Andando a confrontare la quantità totale di gas assorbito con la quantità totale di aria in pressione assorbita possiamo registrare una nuova anomalia: il PHPA è in grado di assorbire 1550 mmH₂O di aria, un valore molto prossimo a quello del gas propano nonostante il peso molecolare sia leggermente inferiore a quello dell'etano.

Confrontando l'andamento delle prime dodici ore di assorbimento possiamo notare come il comportamento sia simile (figura 47).

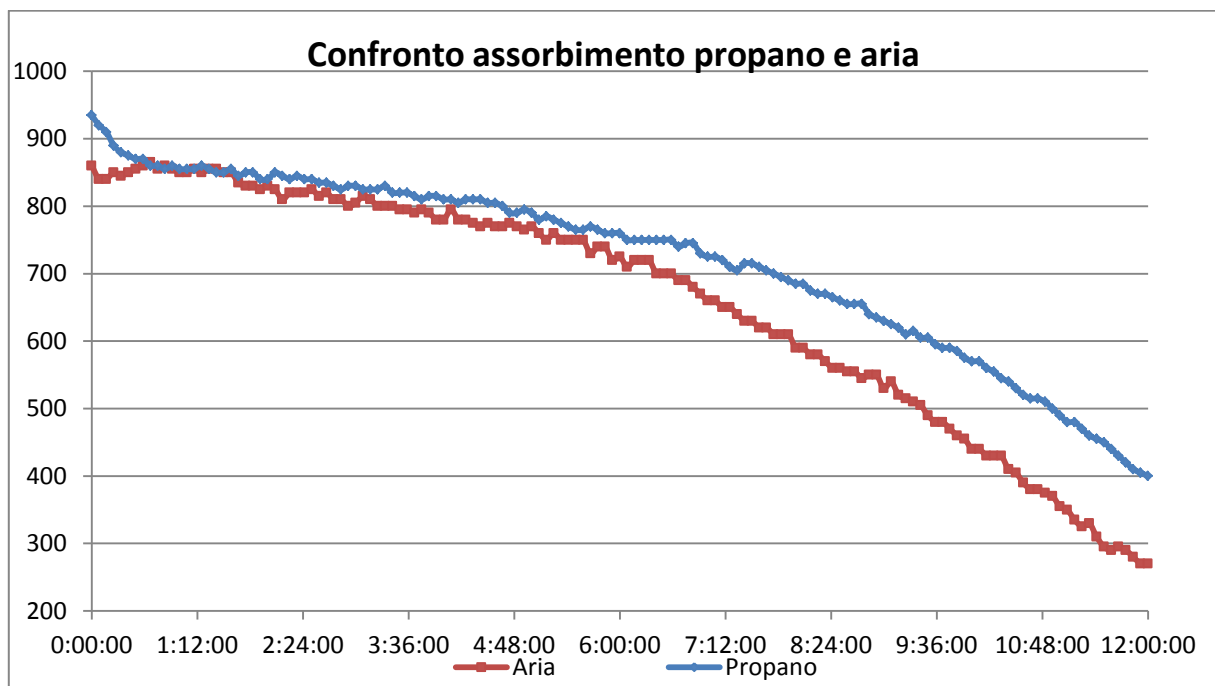


Figura 47: Confronto assorbimento propano ed aria nelle prime 12 ore.

Quest'ultimo confronto ci induce quindi a supporre che il fango PHPA abbia una particolare affinità con propano e aria, si suppone che ciò sia legato a proprietà chimico-fisiche simili tra i due gas e diverse rispetto all'etano.

4.2.1.2 Desorbimento

I grafici di desorbimento sono stati costruiti riportando in ordinata il rapporto tra l'area del picco registrato nell'analisi al tempo t diviso il coefficiente della retta di taratura del gas in analisi (fornendo così il valore di pressione, espressa in millimetri di acqua, della concentrazione del gas calcolabile tramite la legge dei gas perfetti), mentre in ascissa il tempo t a cui è stata condotta l'analisi.

Il tempo $t=0$ corrisponde al momento in cui la beuta è stata sigillata, si ottiene:

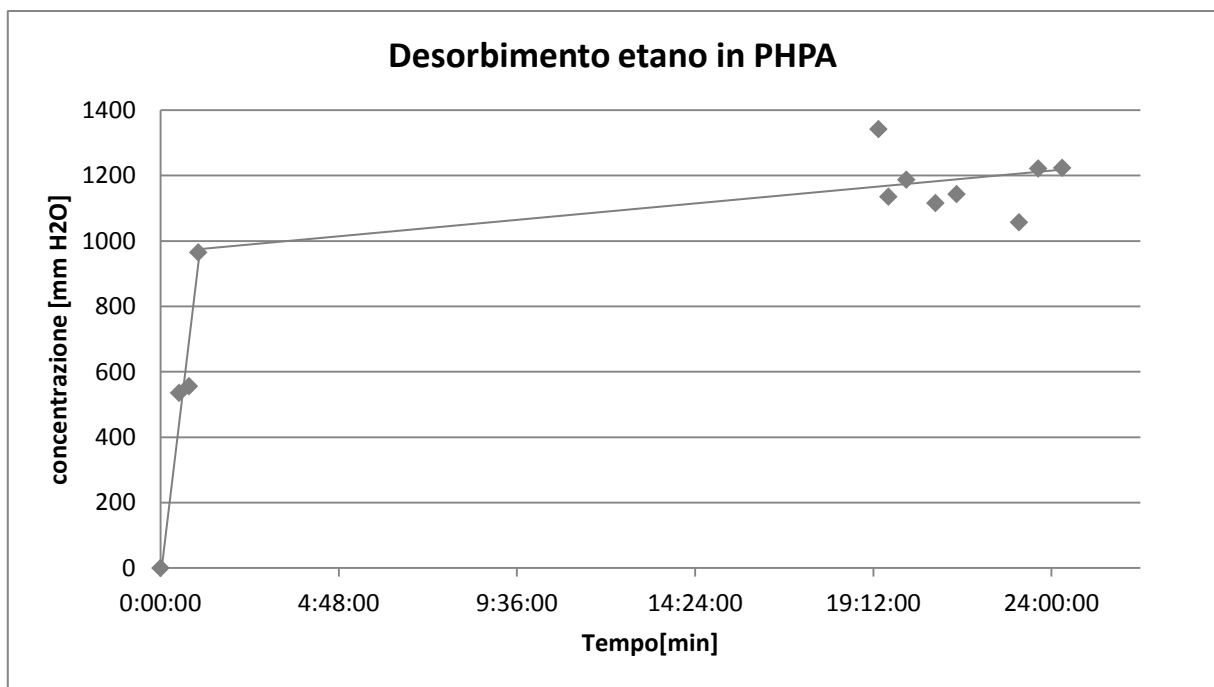


Figura 48: Desorbimento etano in PHPA.

Noto il carattere sperimentale di questo lavoro è stato necessario valutare e filtrare i valori misurati così da scartare tutti quelli affetti da errore strumentale, umano o legato al caso, così come da fenomeni di limitazione o stratificazione.

Dopo le prime 12 ore si è reputato il sistema in equilibrio se il risultato di almeno tre prove ha portato a ottenere valori molto vicini tra loro, si è inoltre valutato i primi punti registrati nella fase iniziale per caratterizzare il desorbimento nelle prime fasi (figura 49).

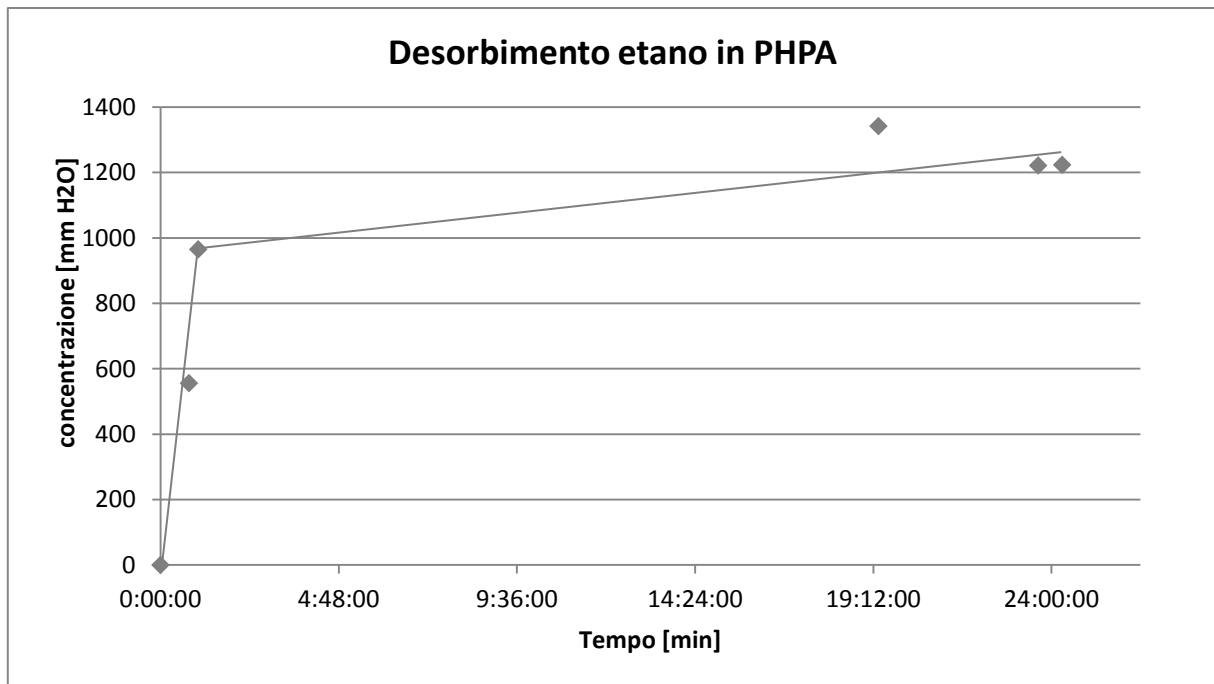


Figura 49: Desorbimento di etano in PHPA.

Si può constatare che la cinetica raggiunge la massima velocità nelle prime ore dopo lo scarico, per poi rallentare progressivamente fino a raggiungere lo stazionario. Questo comportamento è comune per le altre prove.

Analizzando a prove concluse le beute, dopo lo scarico del fango, si è riportata la presenza di un deposito solido sul fondo della beuta, indice del fatto che sia indispensabile una costante agitazione per mantenere la sospensione omogenea (figura 50).

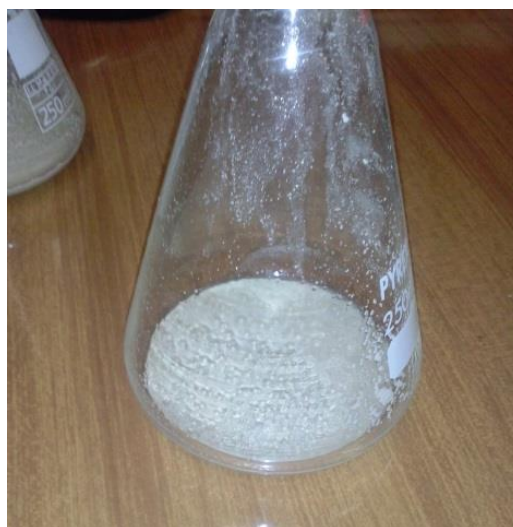


Figura 50: Deposito di fango.

Di seguito si riportano per completezza i grafici di desorbimento, opportunamente vagliati, di tutti i cinque gas con il fango in esame:

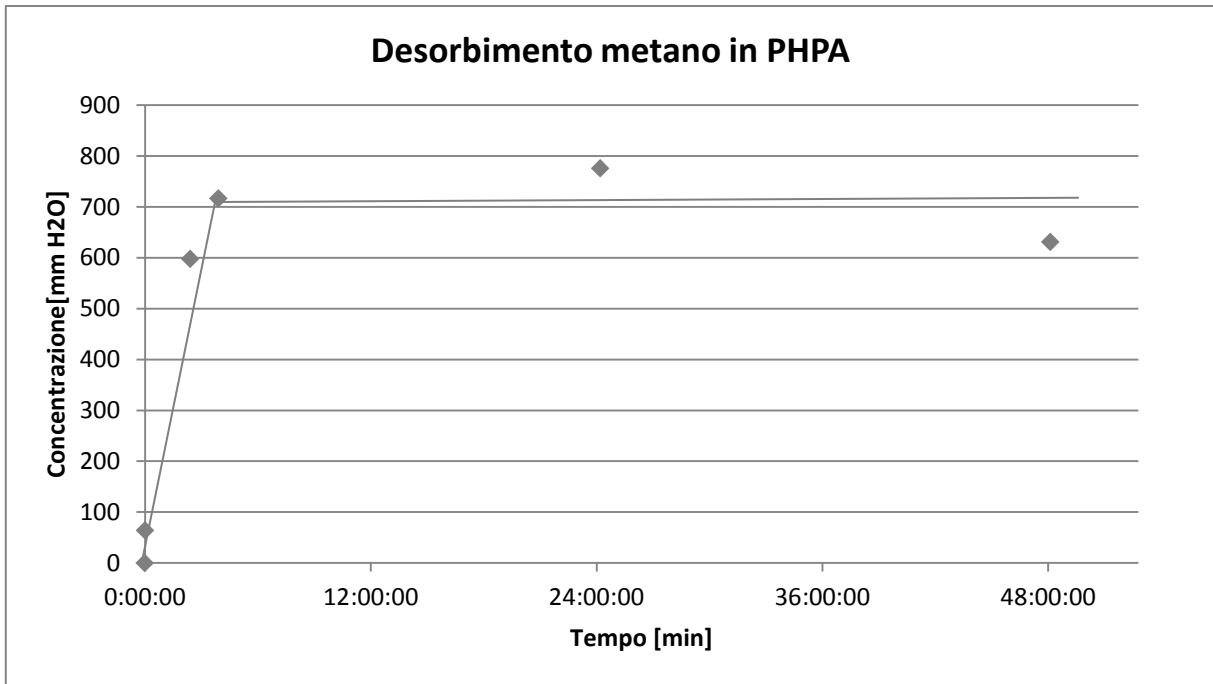


Figura 51: Desorbimento di metano in PHPA.

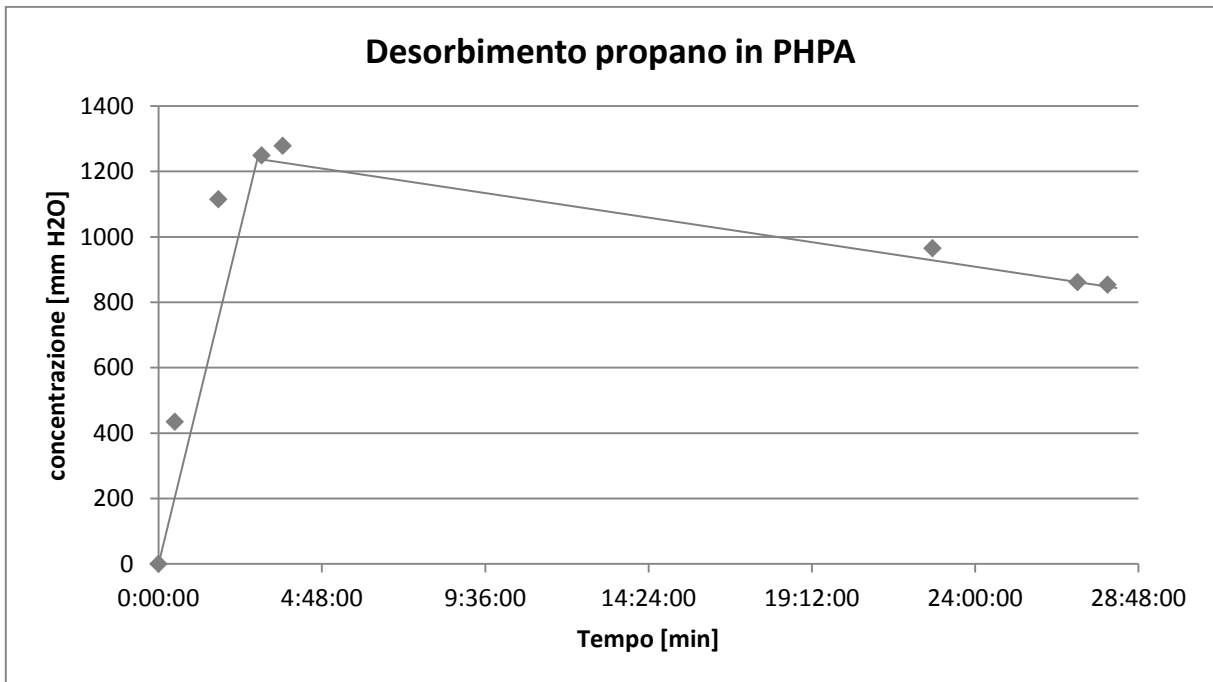


Figura 52: Desorbimento del propano in PHPA.

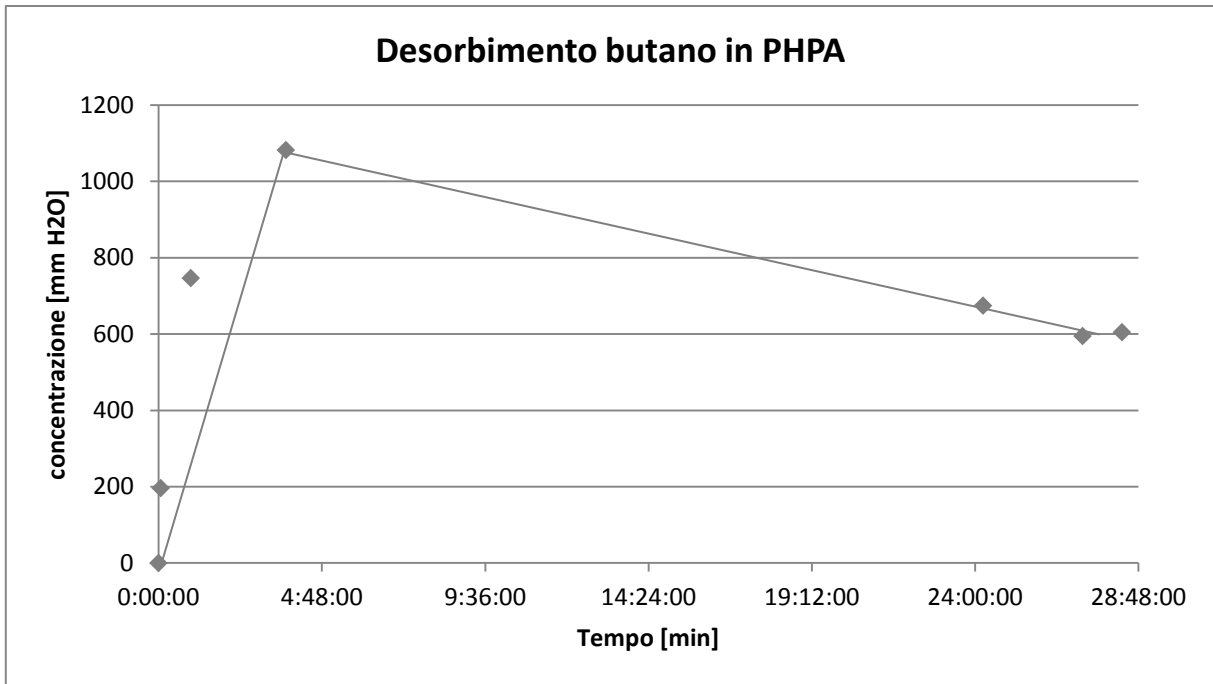


Figura 53: Desorbimento del butano in PHPA.

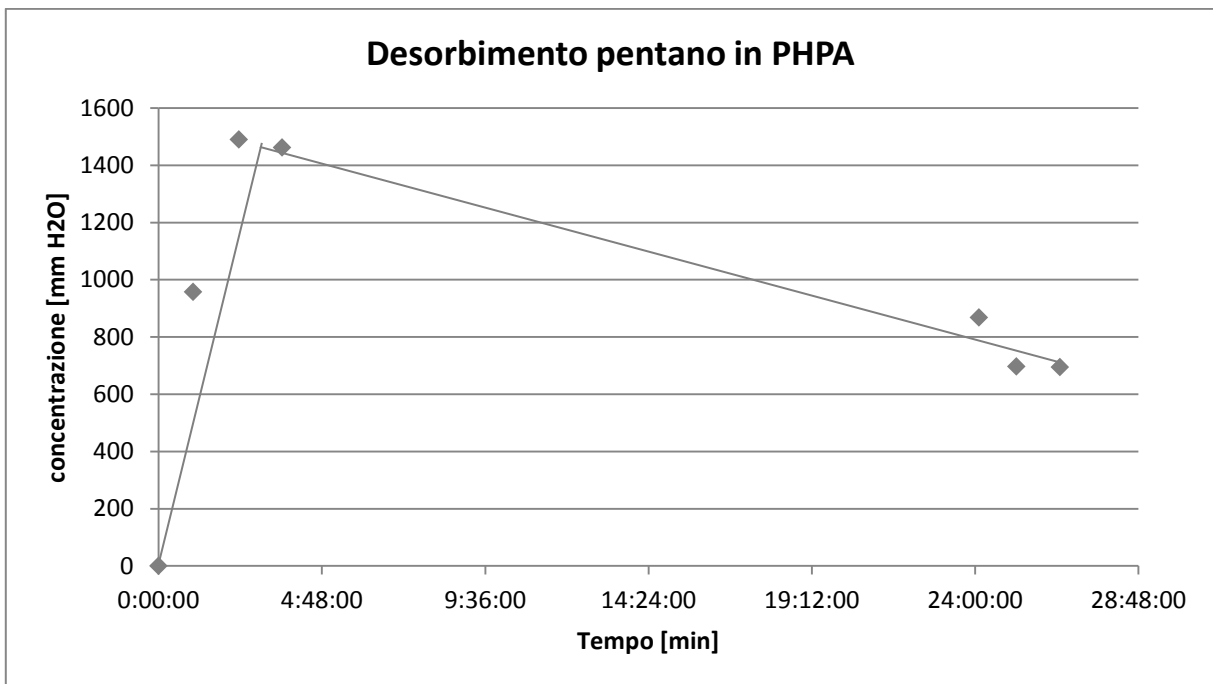


Figura 54: Desorbimento del pentano in PHPA.

Si può notare come le osservazioni fatte sul caso dell'etano valgano anche per gli altri gas oggetto di analisi.

4.2.1.3 Coefficiente di ripartizione

Per il calcolo dei coefficienti di ripartizione è stata computata la media aritmetica tra i valori dei coefficienti valutati sulla base degli ultimi tre prelievi reputati come stato stazionario.

Confrontando su di un grafico i valori delle costanti di ripartizione di ogni singolo gas (in ordinata) e i pesi molecolari degli idrocarburi in ascissa si ottiene l'andamento riportato in figura 55 dall'etano al butano possiamo notare un andamento lineare discendente della costante di ripartizione, mentre per il pentano registriamo un forte scostamento dall'andamento lineare dei gas precedenti; come vedremo più avanti, il comportamento anomalo del pentano si ripete anche per gli altri fanghi.

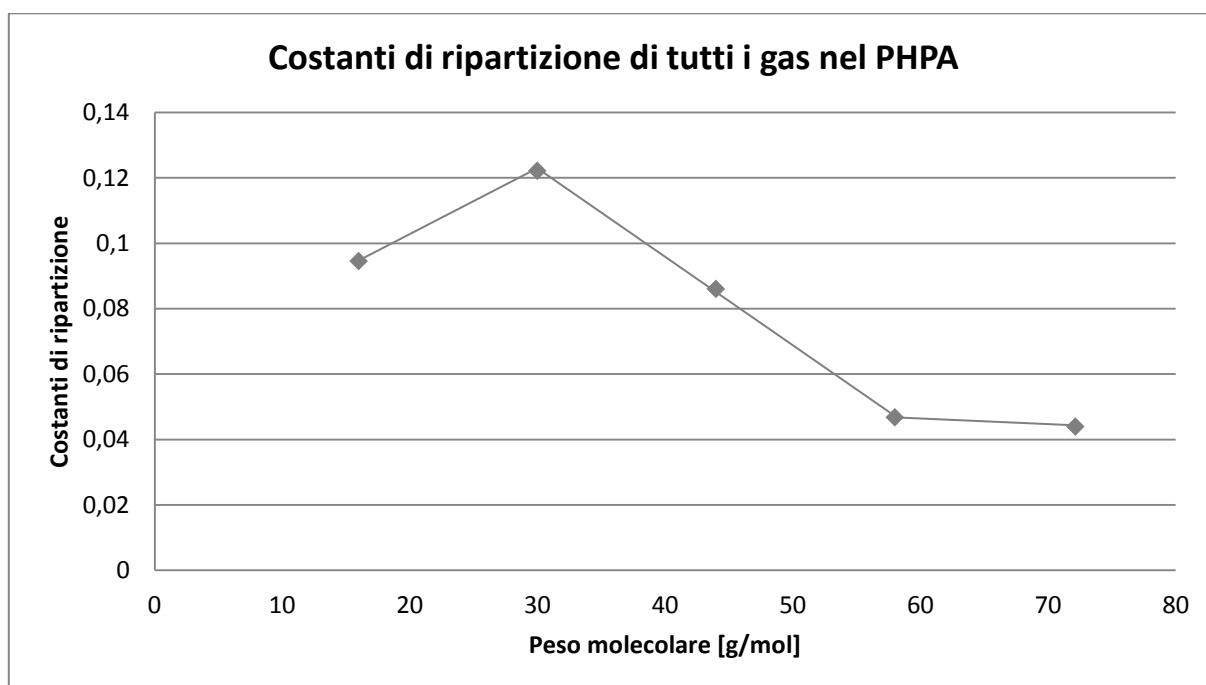


Figura 55: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare dei vari idrocarburi.

gas	PM	K eq
metano	16	0,092684
etano	30	0,125357
propano	44	0,08599
butano	58	0,046727
pentano	72	0,043895

Tabella 7: Presentazione dati della figura 55.

Dal punto di vista teorico l'aspettativa è di ottenere un coefficiente che decresce in maniera lineare dal metano fino al pentano. Il comportamento del pentano potrebbe essere attribuibile a fenomeni di equilibrio liquido-vapore che possono insorgere, vista la vicinanza alla temperatura di ebollizione ($T_{eb}^{C5} = 37^{\circ}C$). Per quanto concerne il comportamento del metano l'andamento anomalo può essere attribuito sia a errori di tipo sperimentale sia a una ipotizzata particolare affinità di questo tipo di fango con i composti idrocarburici a basso peso molecolare, fenomeno riscontrato anche nella fase di assorbimento.

4.2.2 HPWBM

4.2.2.1 Assorbimento

L'HPWBM mostra, al contrario del PHPA, un assorbimento più lento ma costante.

Lo si può osservare prendendo ad esempio il caso dell'etano:

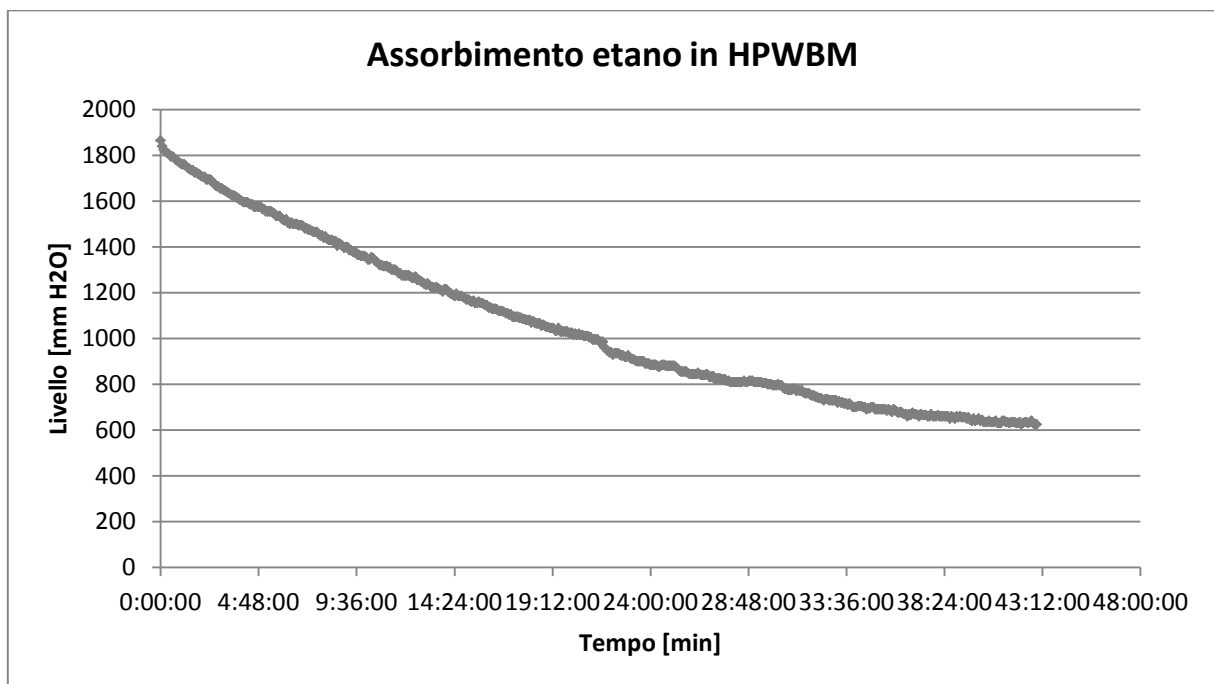


Figura 56: Assorbimento di etano con HPWBM.

Per problemi tecnici la prova con etano è stata eseguita una seconda volta (figura 58-59) con fango dello stesso tipo ma proveniente da una tanica più recente.

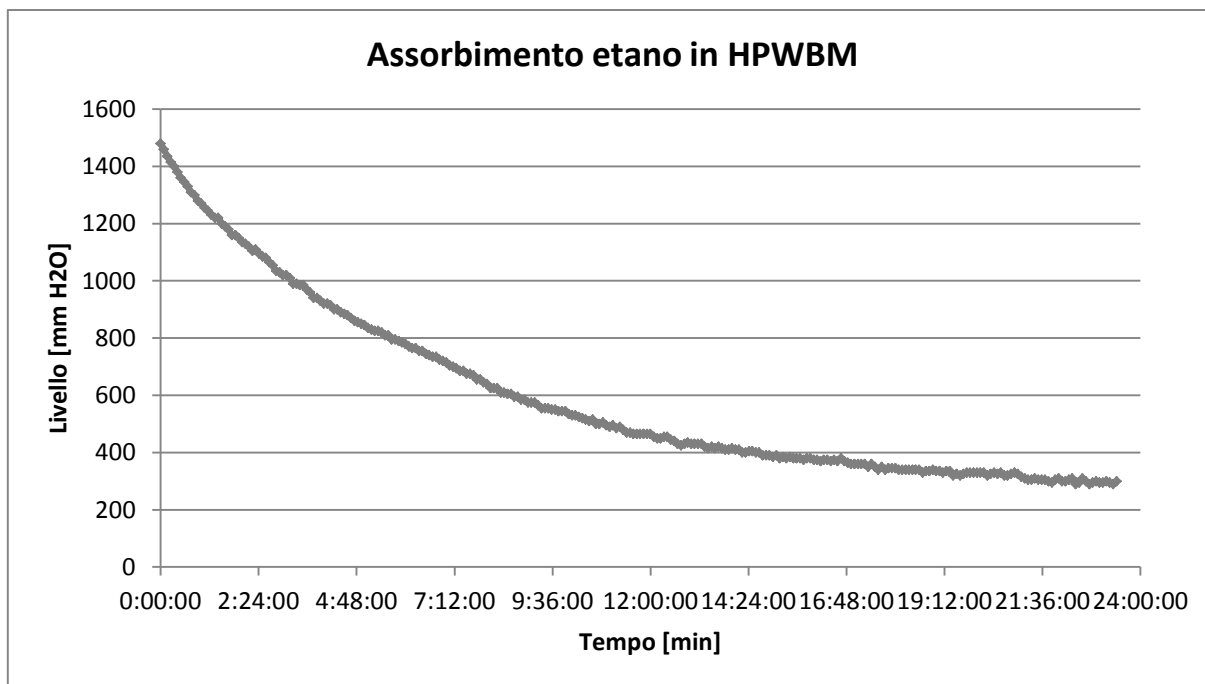


Figura 57: Assorbimento della seconda prova di etano in HPWBM.

Come si può osservare dal confronto tra le due curve di assorbimento (figura 58), è evidente che, nonostante la quantità assorbita sia molto simile, la cinetica di assorbimento della seconda prova risulta essere più veloce: in metà del tempo viene assorbita lo stesso quantitativo, circa, di gas.

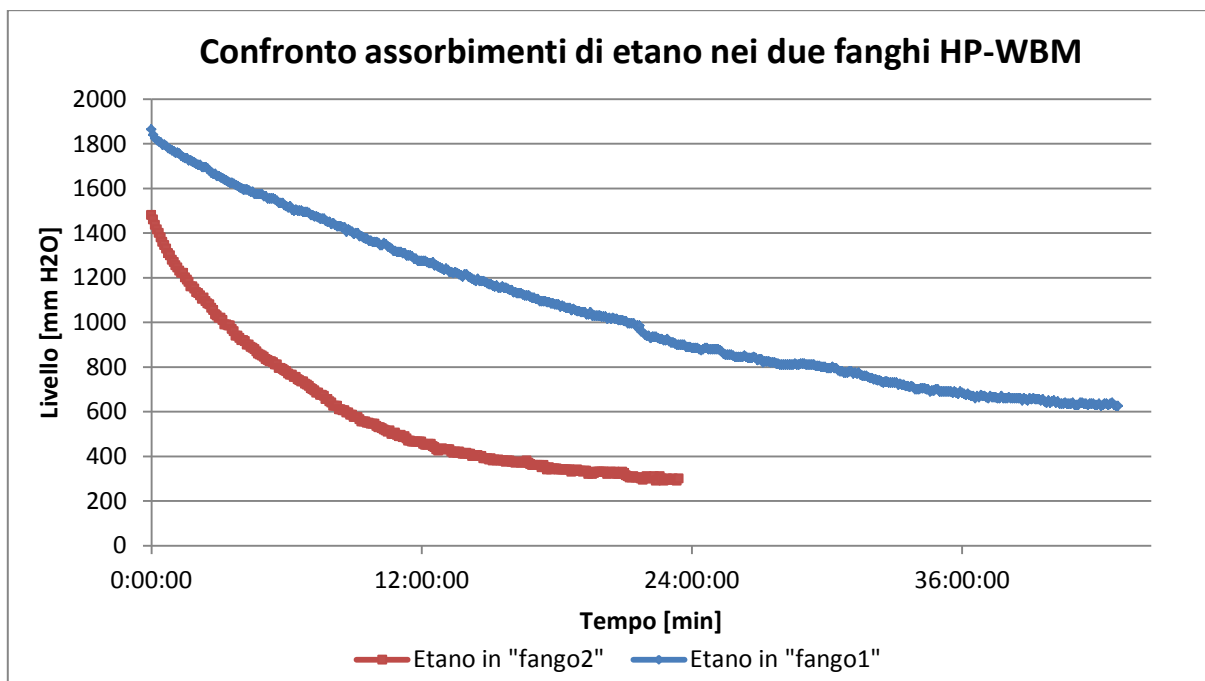


Figura 58: Confronto delle due prove di assorbimento di etano in HPWBM.

Per trovare una giustificazione a questo comportamento sono state condotte analisi all'infrarosso per capire se fossero presenti differenze di tipo strutturale tra il fango proveniente dalla prima tanica, aperto da diverso tempo, e il fango "fresco" (figura 59).

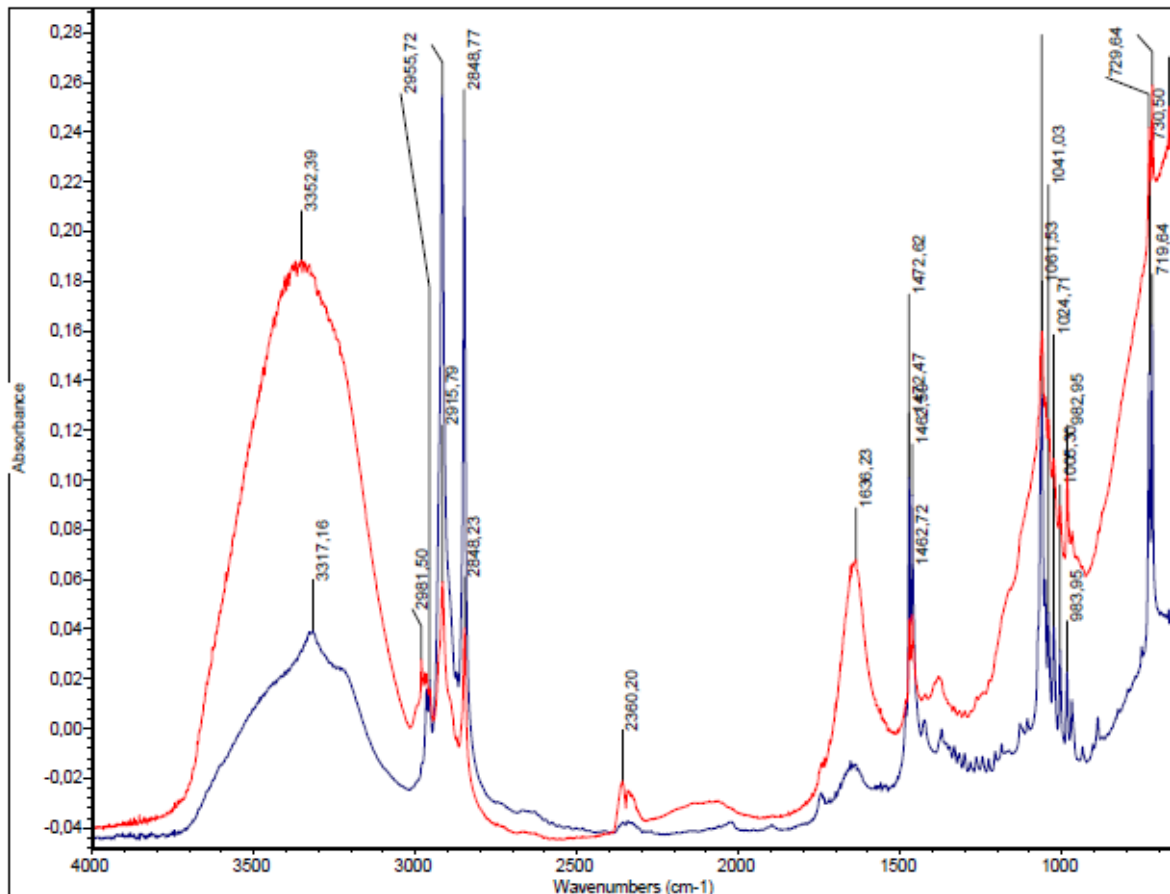


Figura 59: Sovrapposizione spettro dei due diversi fanghi.

E' evidente che i due fanghi presentano concentrazione e distribuzione dei gruppi funzionali diverse, motivo per il quale si suppone siano stati riscontrati i due diversi comportamenti durante l'assorbimento.

Esistono varie possibili spiegazioni per questa disuguaglianza negli spettri IR, tra cui l'ossidazione da parte dell'aria o alcune reazioni di tipo biologico a opera di batteri presenti nei fanghi o trasportati dall'aria.

Di seguito per completezza si riportano i grafici di tutte le prove eseguite in HP-WBM nella forma cumulata:

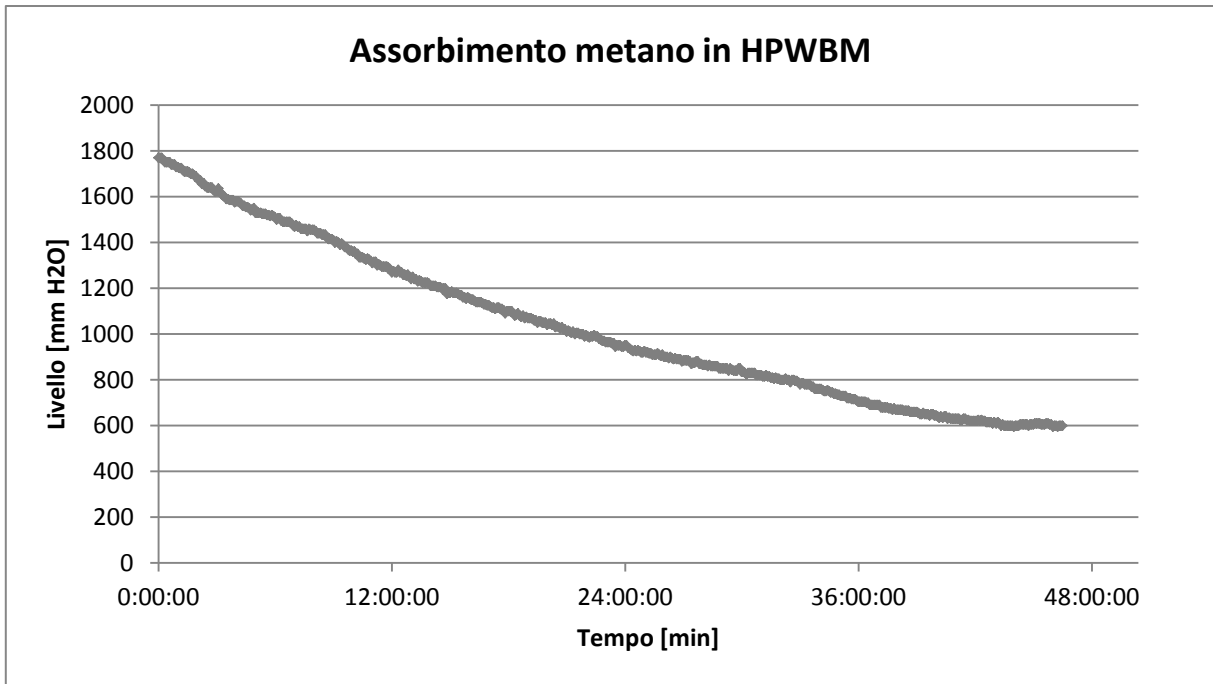


Figura 60: Assorbimento del metano in HPWBM.

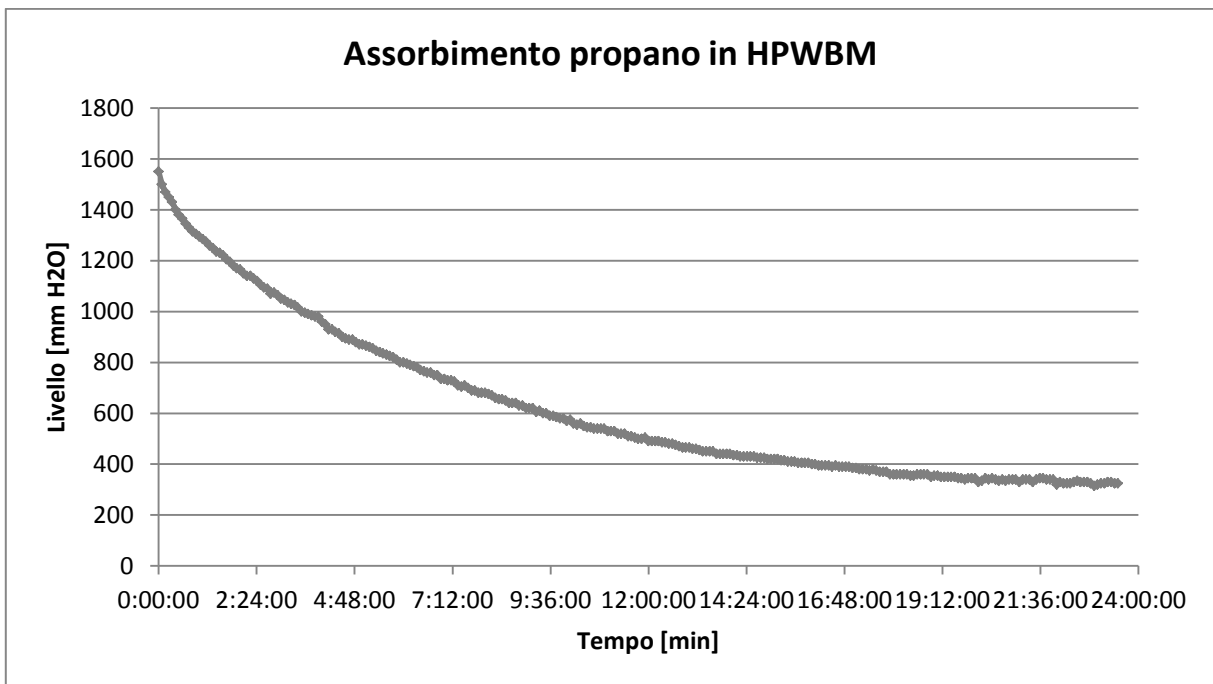


Figura 61: Assorbimento del propano in HPWBM.

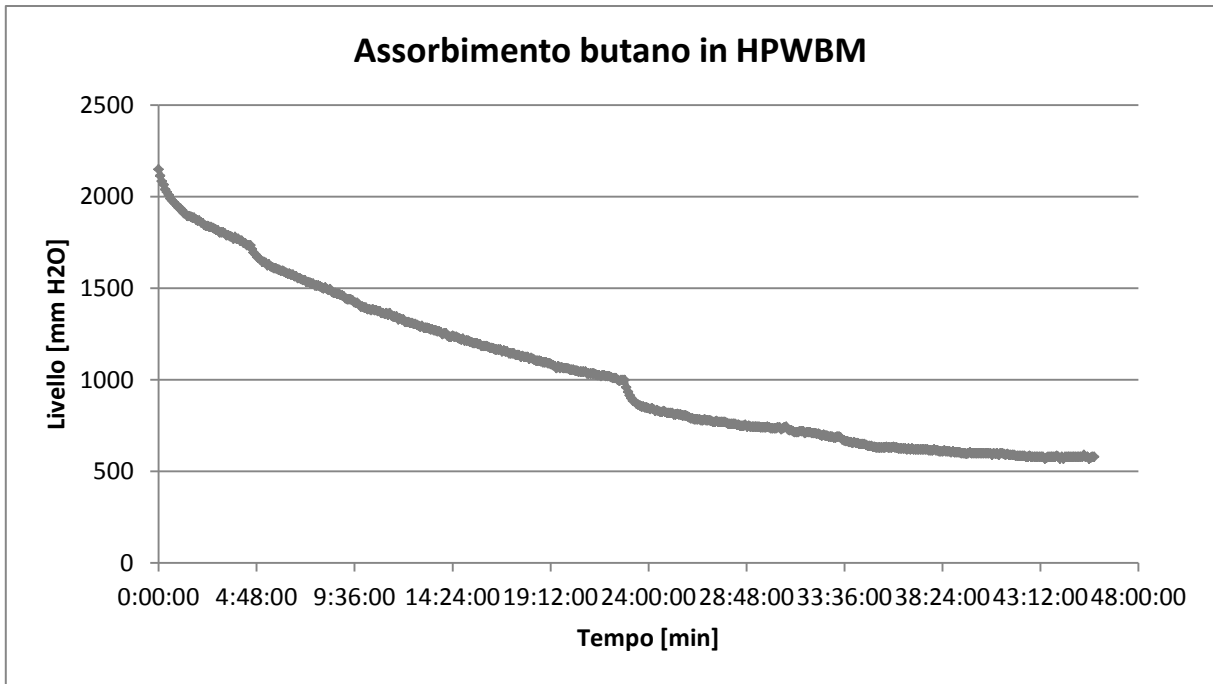


Figura 62: Assorbimento del butano in HPWBM.

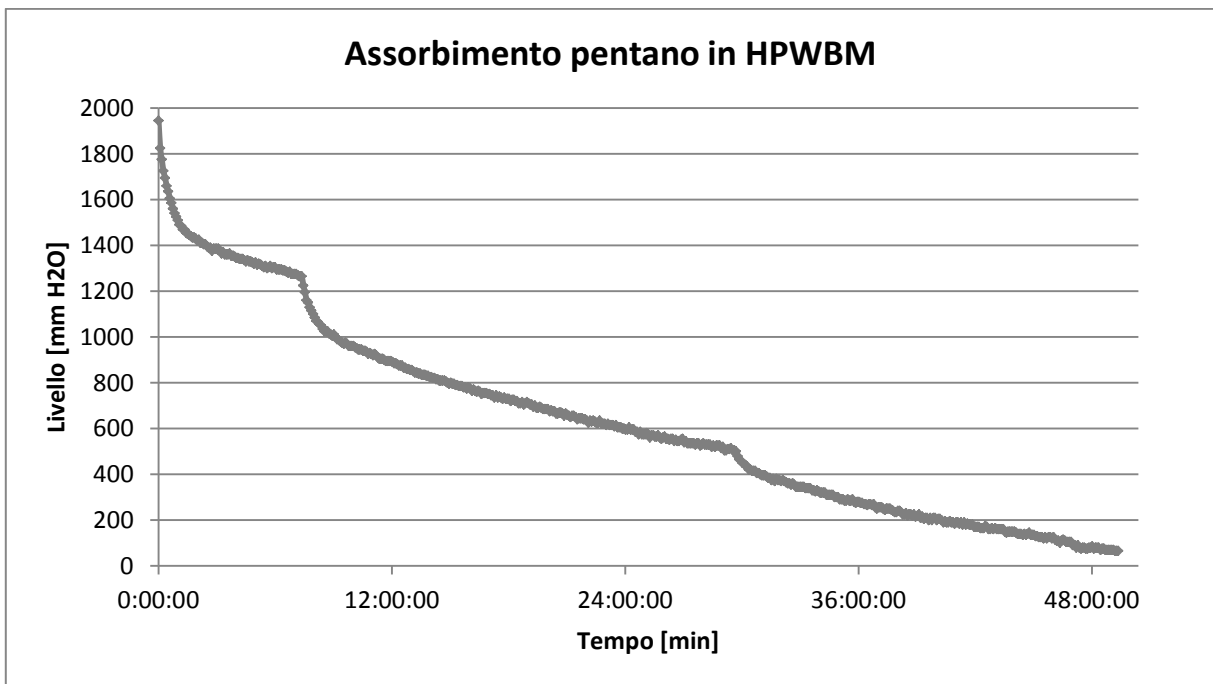


Figura 63: Assorbimento del pentano in HPWBM.

Anche in questo caso si possono confrontare le quantità di idrocarburo assorbito in funzione del peso molecolare dello stesso:

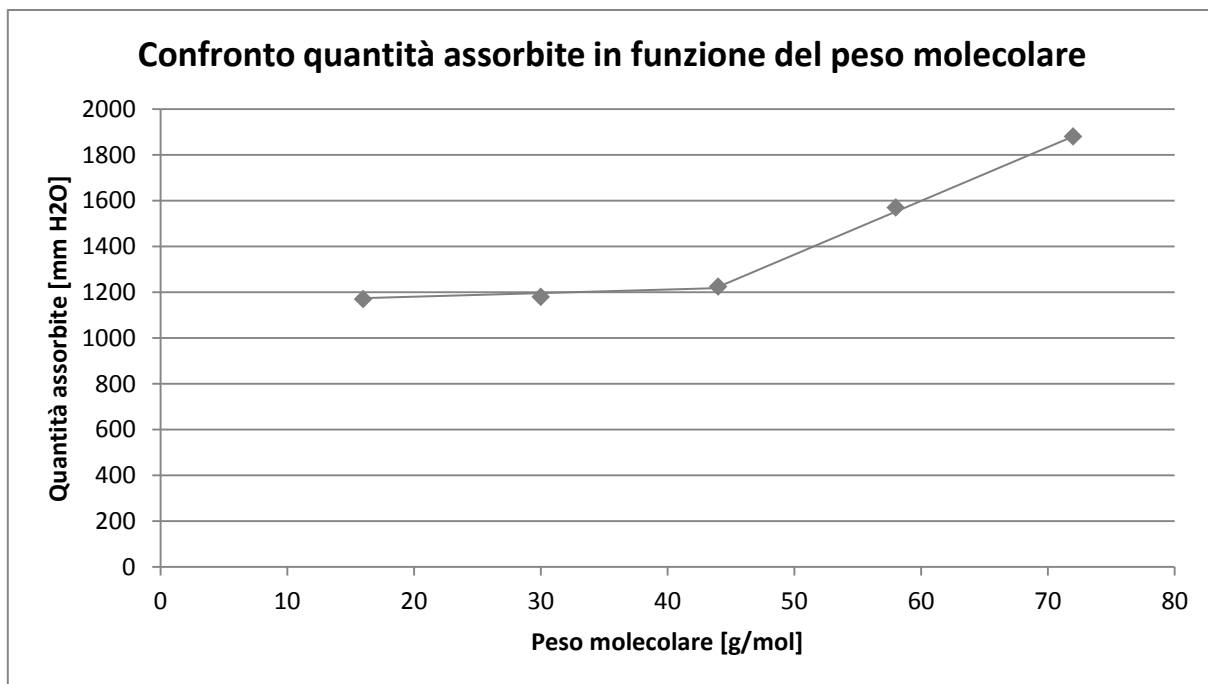


Figura 64: Confronto tra le quantità di idrocarburo assorbite e peso molecolare degli stessi.

gas	PM	mm H ₂ O
metano	16	1170
etano	30	1240
propano	46	1225
butano	58	1570
pentano	72	1880

Tabella 8: Presentazione dei dati della figura 64.

Risulta evidente un comportamento di tipo lineare con un brusco cambio di inclinazione a cavallo del propano: metano, etano e propano presentano un andamento pressoché piatto, mentre butano e pentano presentano un andamento lineare e crescente.

Il risultato è analogo a quello già presentato per il primo fango, ovvero si evidenzia una proporzionalità diretta tra le due grandezze, solo in maniera più accentuata.

4.2.2.2 Desorbimento

Di seguito viene riportato il grafico del desorbimento della prima prova con etano:

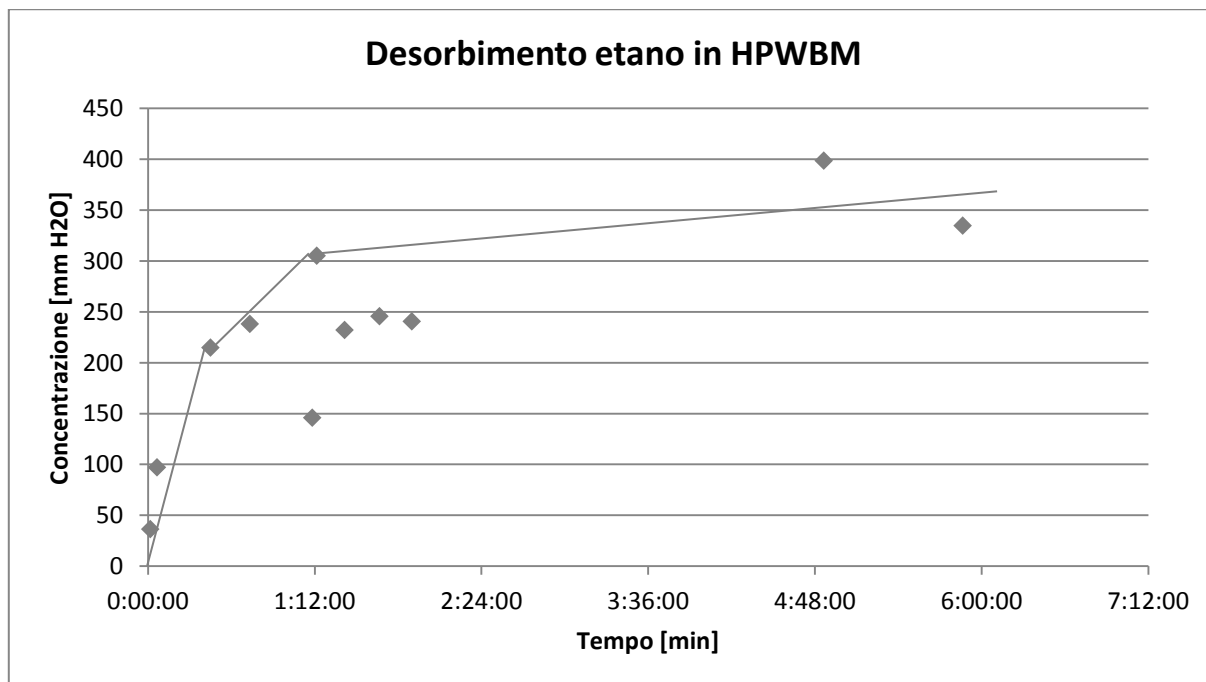


Figura 65: Desorbimento della prima prova con etano e HPWBM.

È evidente che la prima parte del grafico, cioè quella che racchiude i valori delle concentrazioni nelle prime tre ore dopo lo scarico, oscilla attorno a un valore medio di circa 230 mmH₂O. Si è trovata giustificazione di questo comportamento nel fatto che in quell'intervallo di tempo il fango presentava sulla propria superficie una fase schiumosa, causando quindi una variazione nella concentrazione dell'idrocarburo per via dei fenomeni di ritenzione del gas all'interno delle bolle.



Figura 66: Schiuma all'interfaccia tra aria e fango.

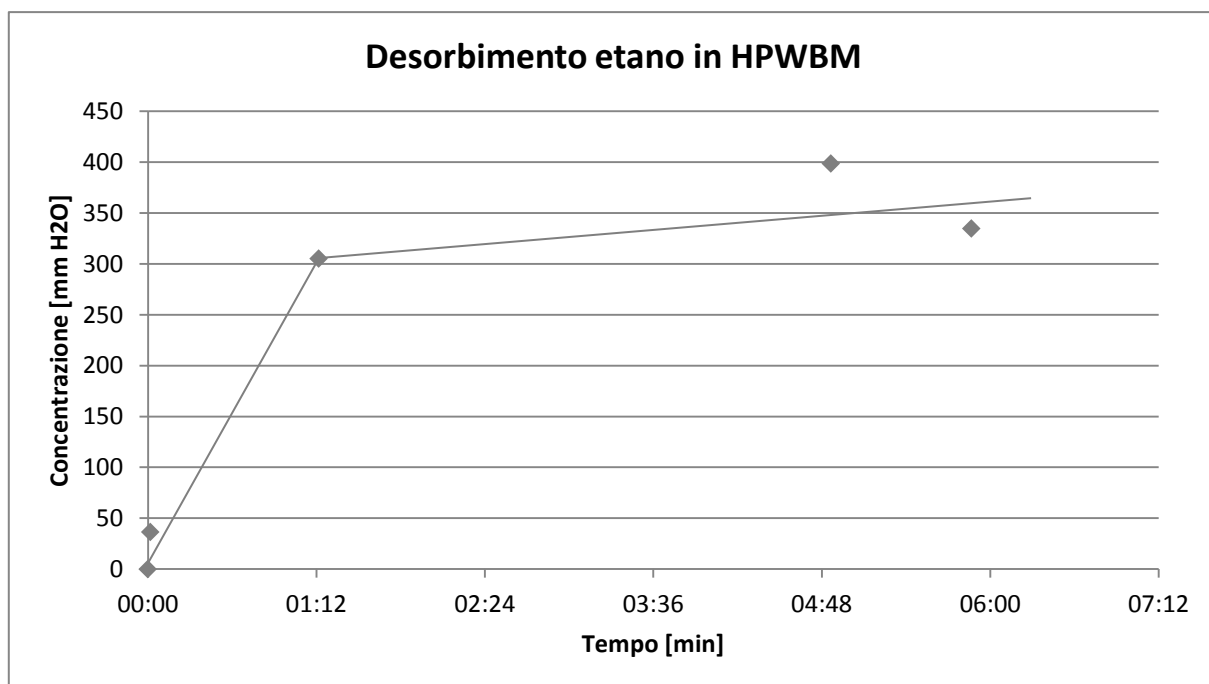


Figura 67: Desorbimento della prima prova di etano in HPWBM.

Utilizzando il fango proveniente dalla seconda tanica, più “fresco”, il problema legato all’oscillazione della concentrazione legata alla formazione di schiuma nelle prime ore si ripresenta, ma a essa si aggiunge una nuova problematica.

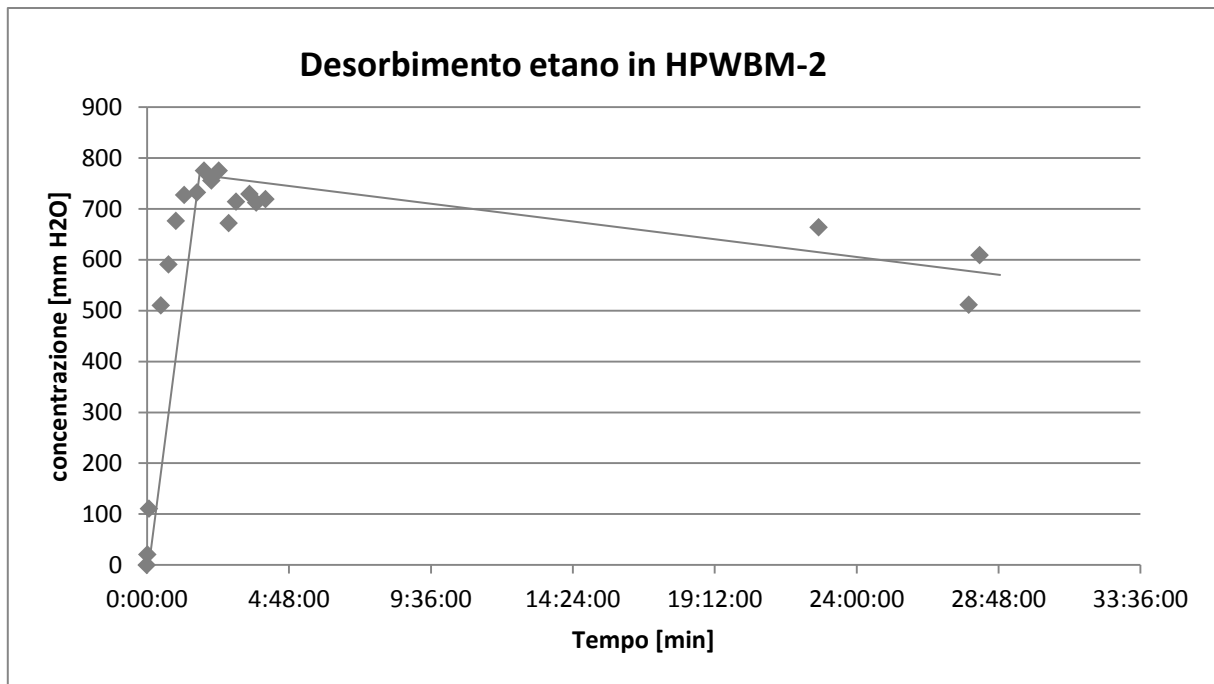


Figura 68: Desorbimento della seconda prova di etano in HPWBM.

Come mostra il grafico, dopo le prime ventiquattro ore avviene una diminuzione della concentrazione di idrocarburo nello spazio di testa.

Quando si registra questo comportamento si nota nella beuta una stratificazione presente all'interfaccia del fango:



Figura 69: Stratificazione all'interfaccia tra fango e aria.

Provando ad agitare la beuta, per uniformare il fango, l'analisi rivela un aumento della concentrazione di idrocarburo nello spazio di testa, da cui è possibile dedurre che la stratificazione costituisce un ostacolo per il desorbimento del fango.

Questa analisi, immediatamente seguente l'agitazione della beuta, è stata utilizzata come indice dell'equilibrio nel sistema: se il valore è significativamente più alto del precedente all'agitazione allora nel sistema è presente un ostacolo al desorbimento, altrimenti questo indica che il sistema è ormai all'equilibrio.

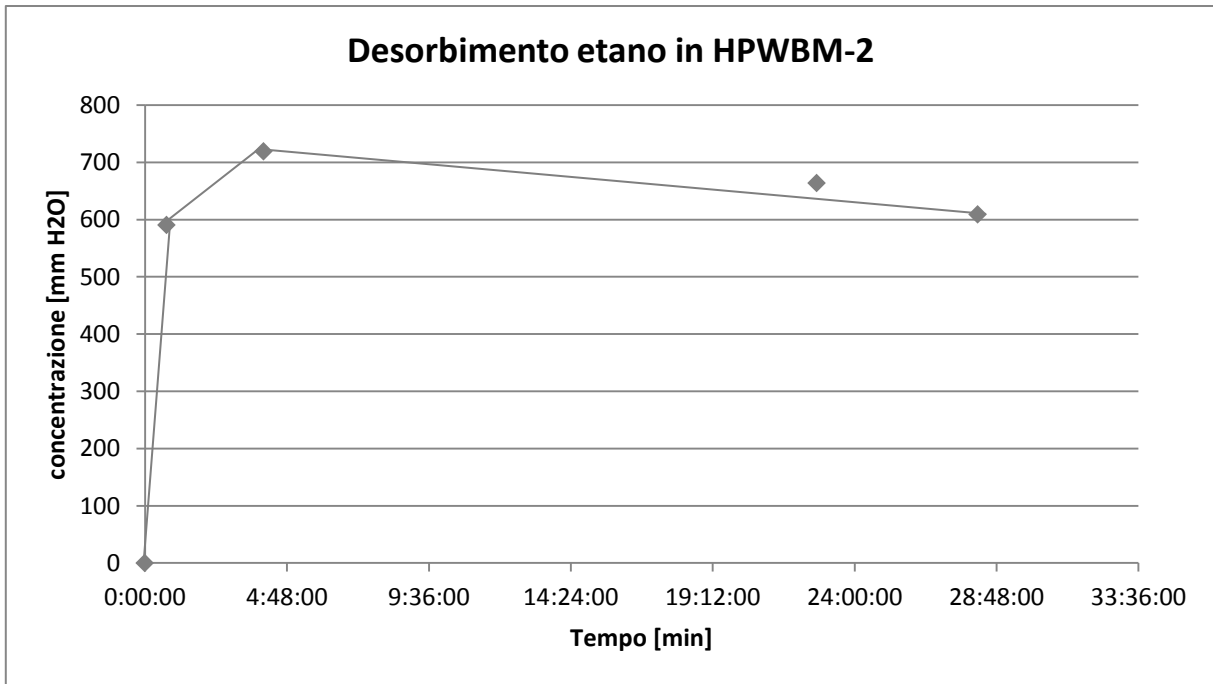


Figura 70: Desorbimento di etano in HPWBM-2.

Di seguito vengono riportati i risultati della totalità delle prove effettuate con questo fango, opportunamente epurati:

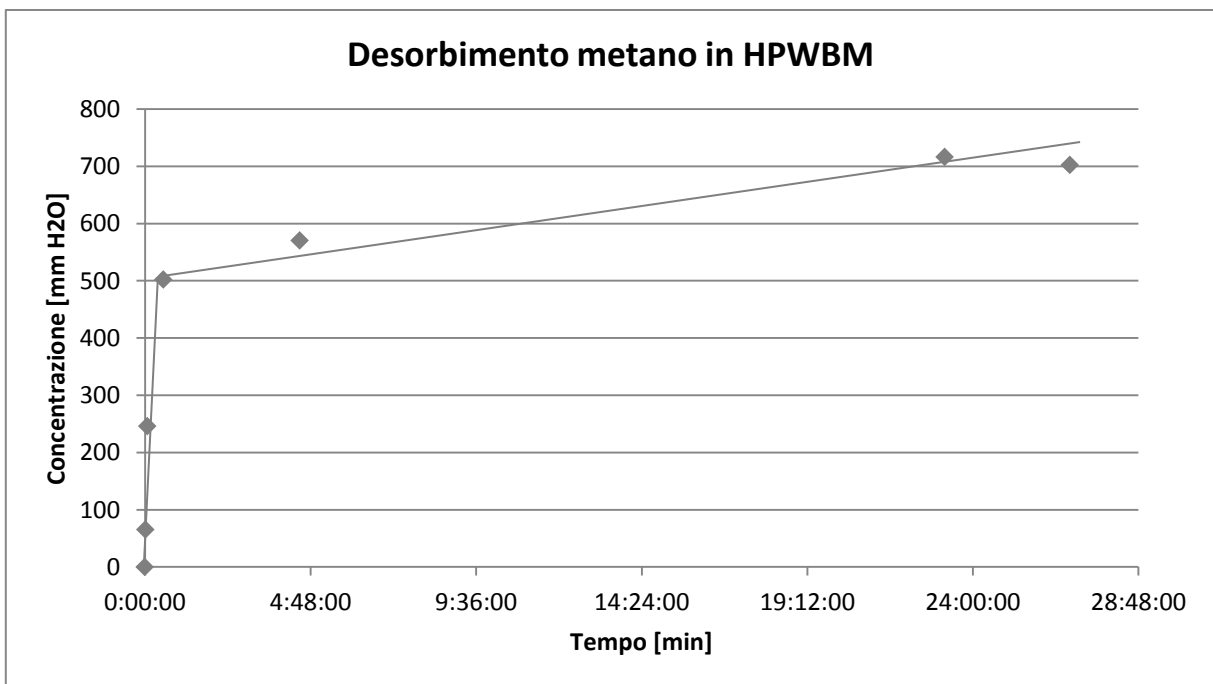


Figura 71: Desorbimento del metano in HPWBM.

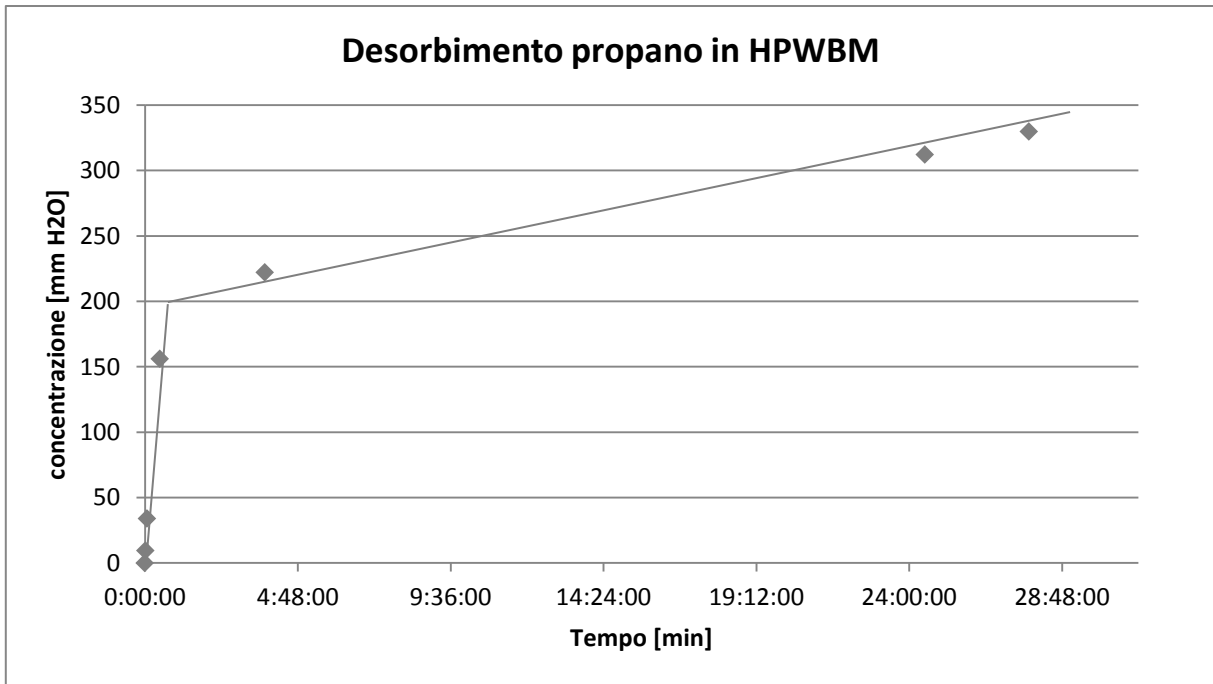


Figura 72: Desorbimento del propano in HPWBM.

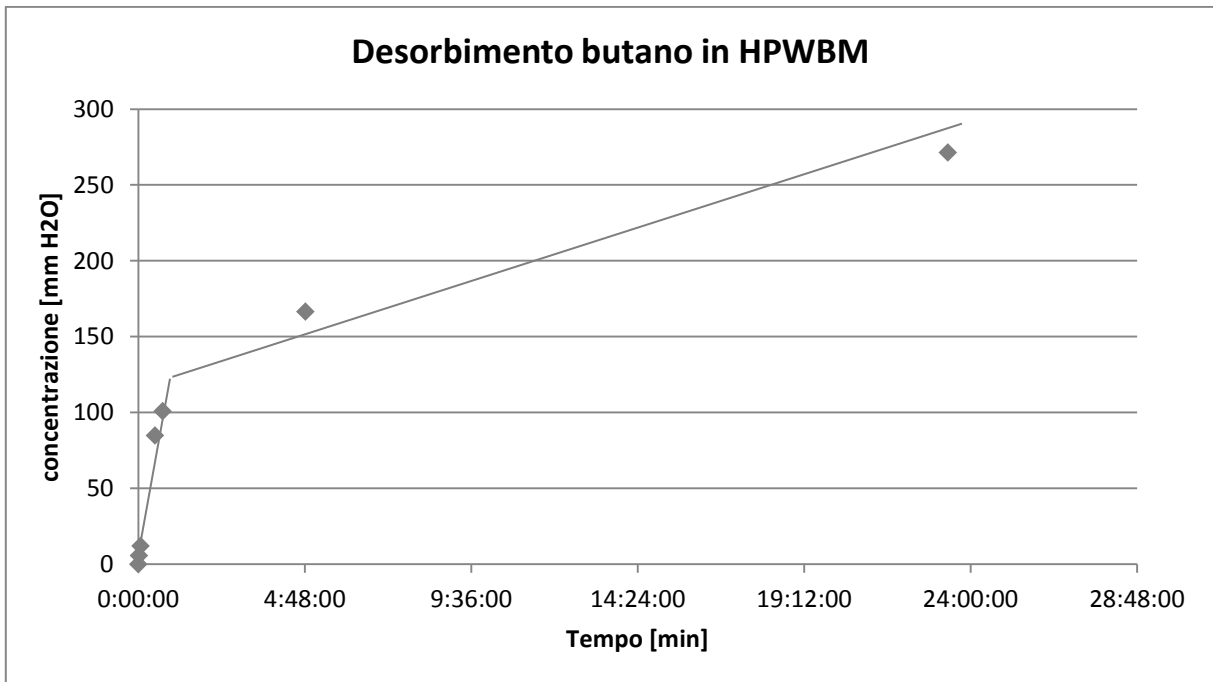


Figura 73: Desorbimento del butano in HPWBM.

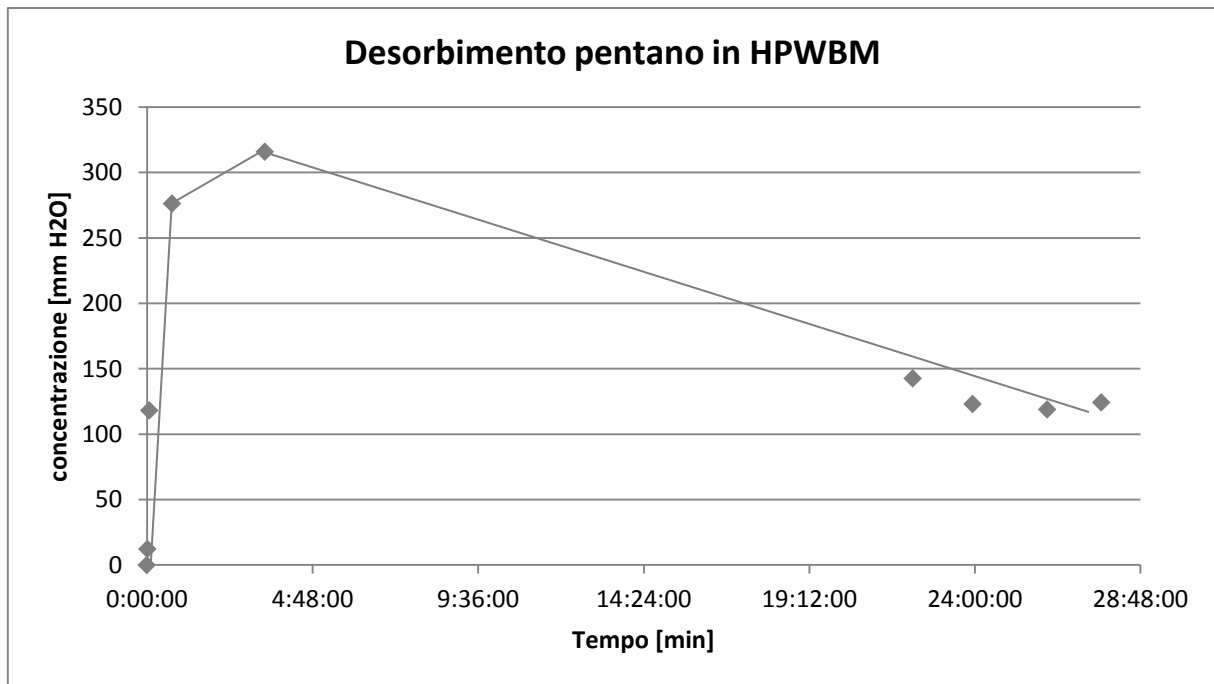


Figura 74: Desorbimento del pentano in HPWBM.

L'andamento è simile per tutti tranne che per il pentano, sintomo del comportamento anomalo già evidenziato in precedenza nei risultati del fango PHPA.

4.2.2.3 Coefficiente di ripartizione

L'HPWBM presenta una diminuzione all'incirca lineare del coefficiente di ripartizione da metano a butano, mentre per il pentano questo aumenta, ricalcando un comportamento anomalo riscontrato anche nel PHPA.

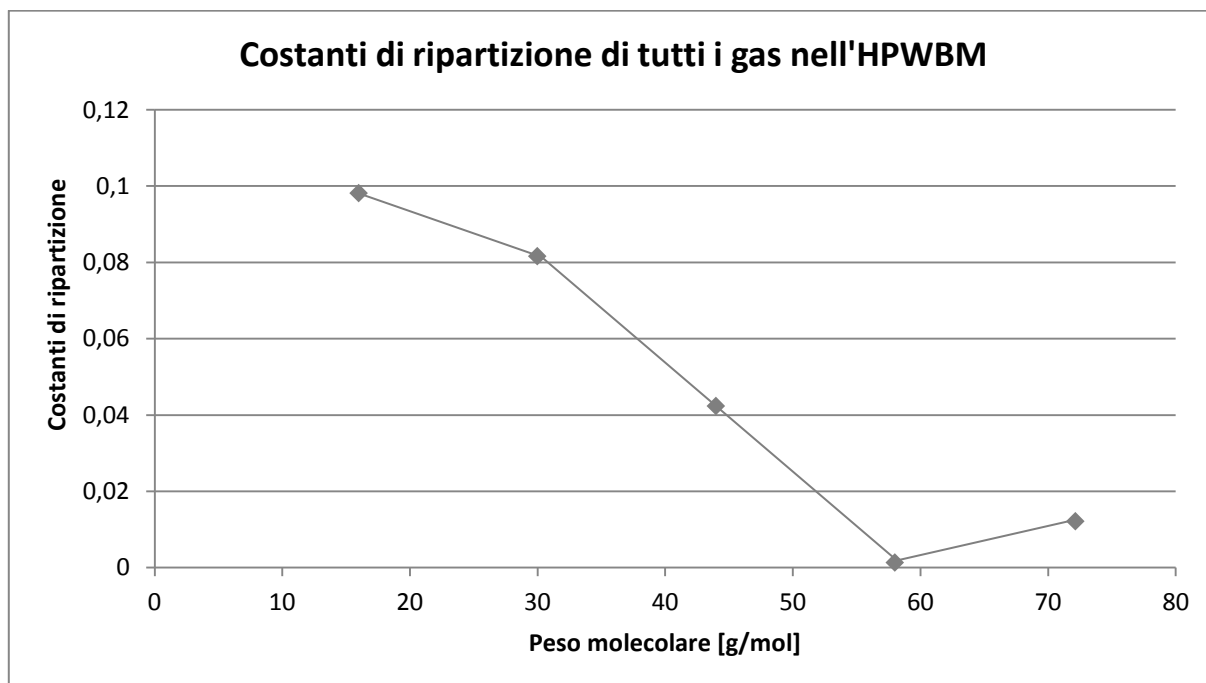


Figura 75: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare degli stessi.

gas	PM	K eq
metano	16	0,098124
etano	30	0,081577
propano	44	0,042384
butano	58	0,001363
pentano	72,15	0,012175

Tabella 9: Presentazione dei dati della figura 75.

In questo caso notiamo un andamento lineare discendente a partire da metano fino a butano, ciò avvalsa la tesi dell'errore sperimentale discusso per il fango PHPA; rimane comunque aperta l'ipotesi, da indagare in futuro, di particolari interazioni tra i fanghi ad acqua e i composti a catena carboniosa corta vista la non perfetta linearità del punto corrispondente al metano anche per quest'ultimo fango.

4.2.3 LTOBM

4.2.3.1 Assorbimento

L'LTOBM è l'unico fango a base oleosa studiato, è lecito quindi aspettarsi un comportamento diverso da quello dei fanghi precedentemente indagati. Difatti consta di una velocità in assorbimento più alta di quelle viste precedentemente.

L'assorbimento con etano, appunto, risulta concluso in meno di ventiquattro ore:

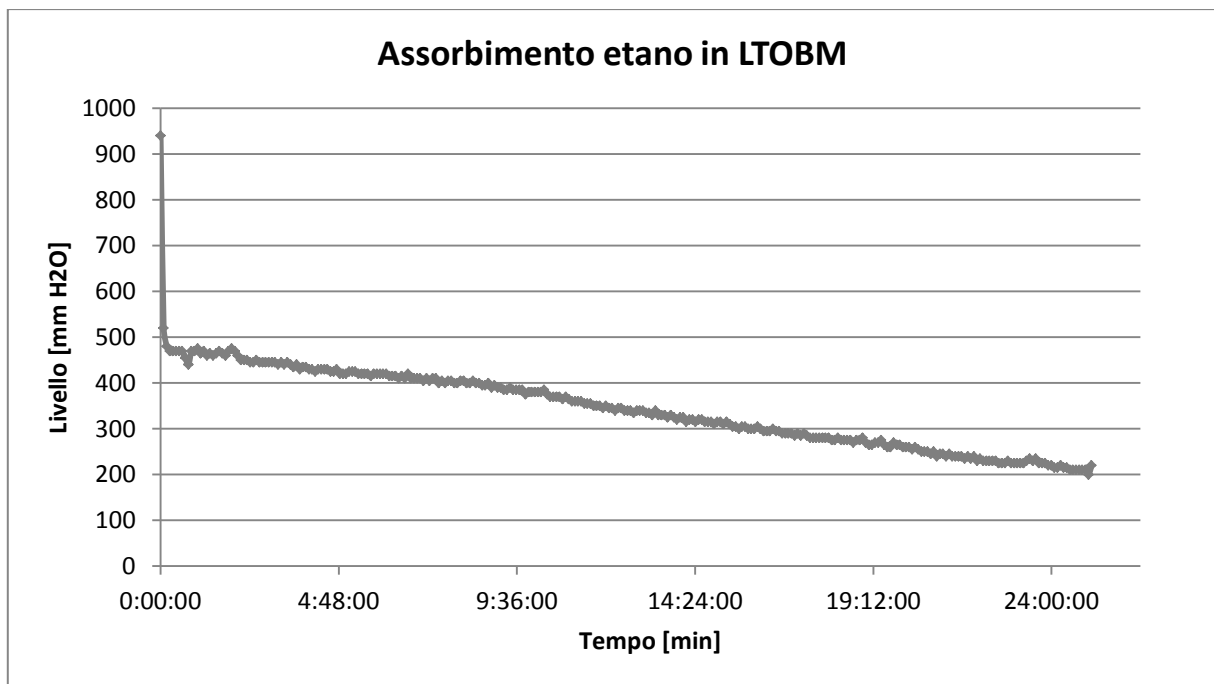


Figura 76: Assorbimento di etano in LTOBM.

Comparando i primi 30 minuti dell'assorbimento dei tre fanghi con etano è evidente la diversa velocità di assorbimento (figura 77).

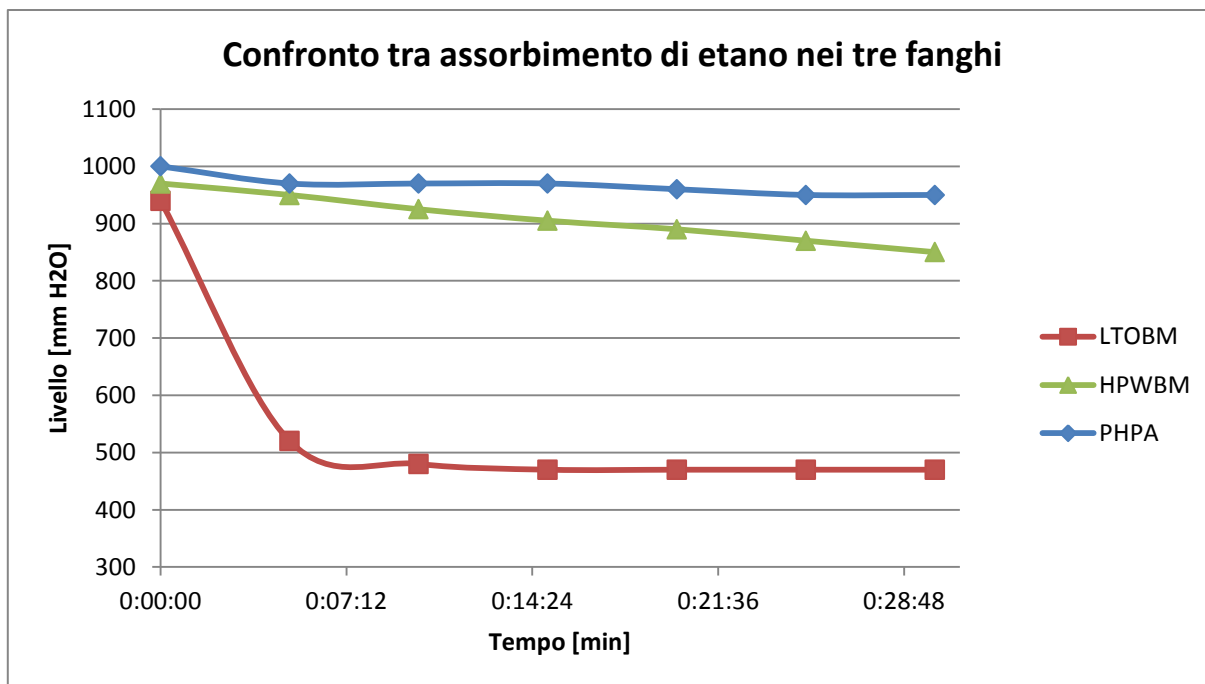


Figura 77: Confronto dei primi 30 minuti dell'assorbimento di etano nei tre fanghi.

Analizzando le composizioni dei fanghi si riscontra che la velocità di assorbimento aumenta in funzione della percentuale di fase polimerica presente nel fango, probabilmente per maggiore affinità con la fase idrocarburica del gas. In compenso si registra, al crescere della frazione polimerica, una diminuzione lineare della quantità di gas assorbito.

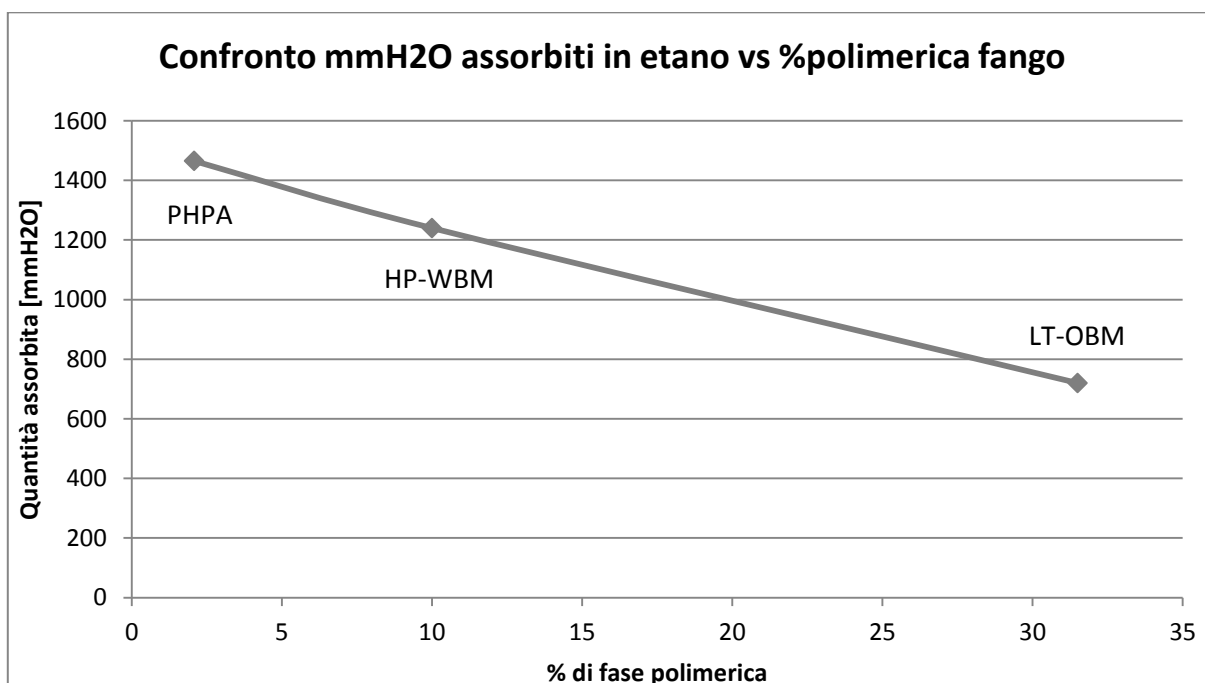


Figura 78: Confronto della quantità di mm H2O assorbiti in funzione della frazione polimerica del fango.

Fango	%	mm H2O
PHPA	2,08	1465
HPWBM	10	1240
LTOBM	31,5	720

Tabella 10: Presentazione dei dati del grafico sopra.

Si presentano i risultati della totalità delle prove di assorbimento:

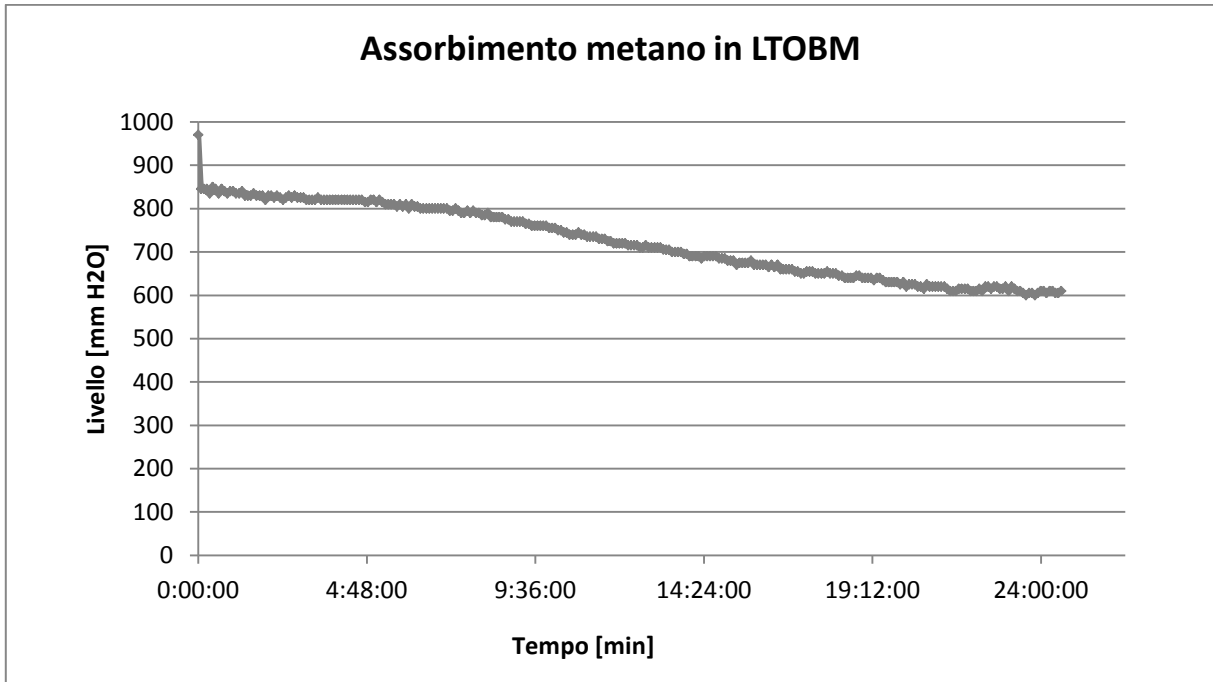


Figura 79: Assorbimento del metano in LTOBM.

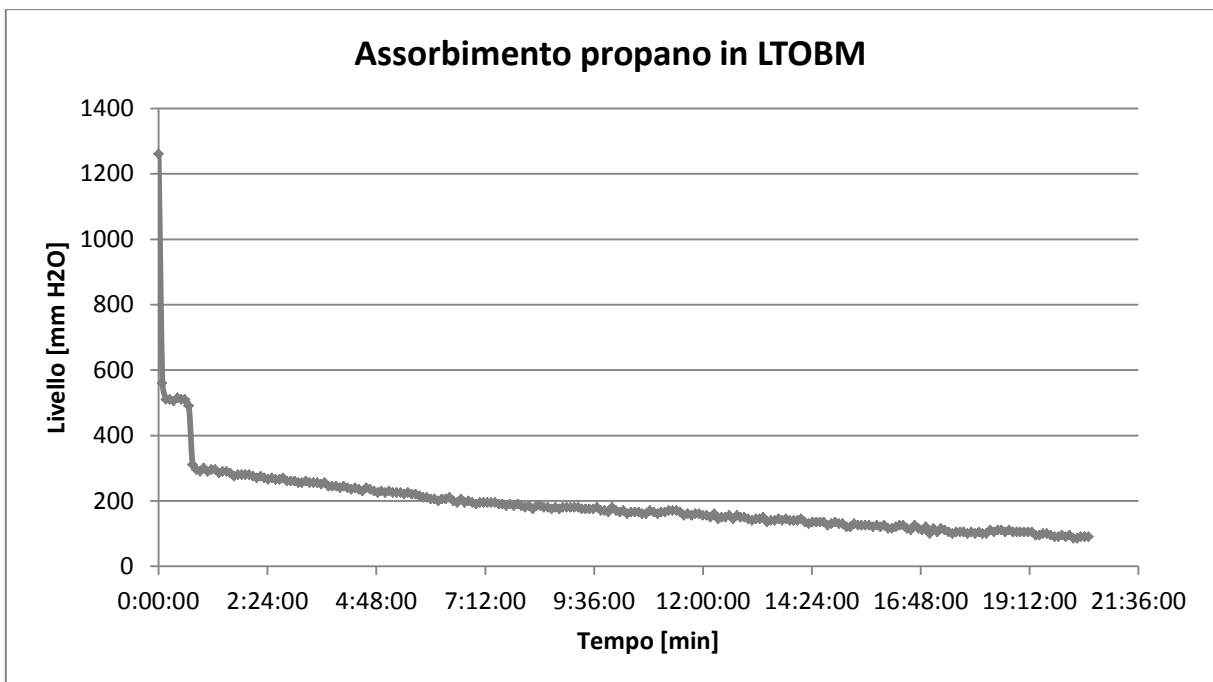


Figura 80: Assorbimento del propano in LTOBM.

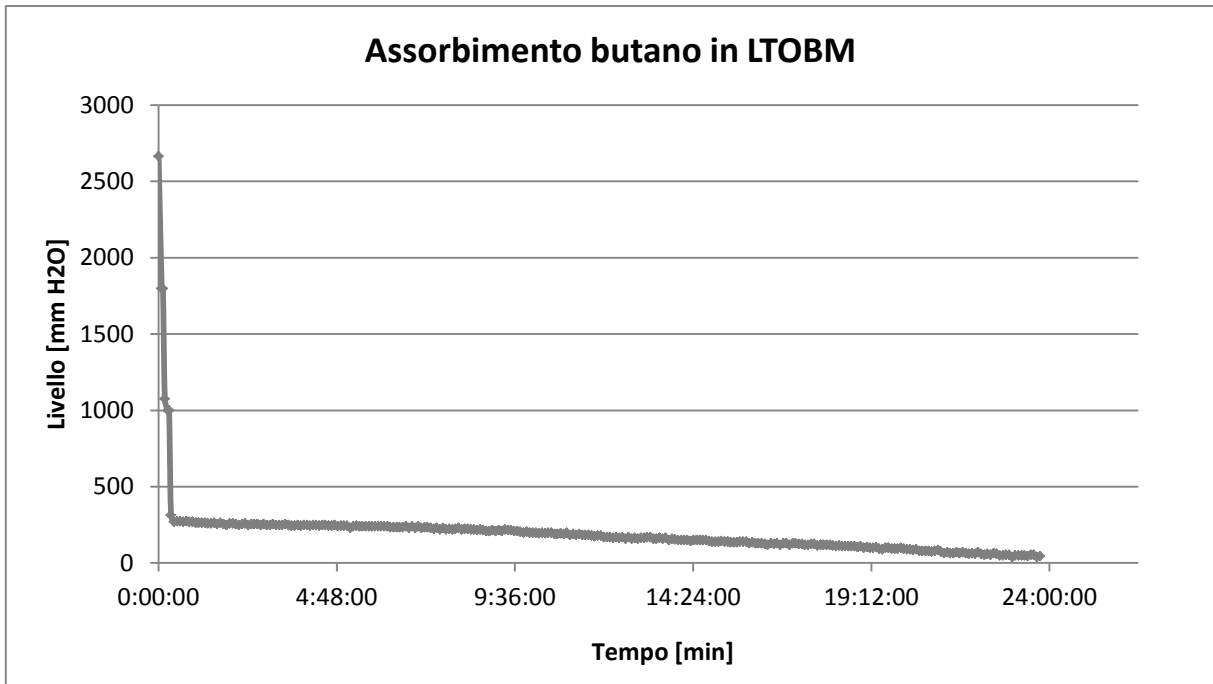


Figura 81: Assorbimento del butano in LTOBM.

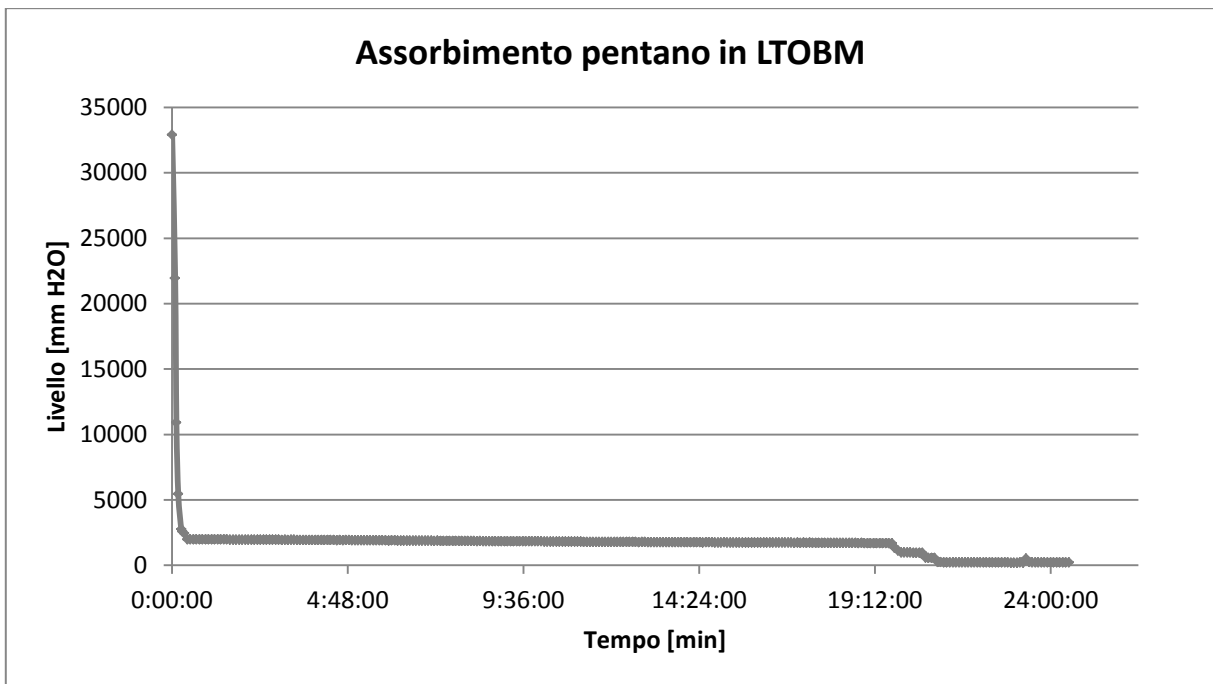


Figura 82: Assorbimento del pentano in LTOBM.

Si rappresenta di seguito il confronto tra la quantità assorbita di idrocarburo e il loro peso molecolare:

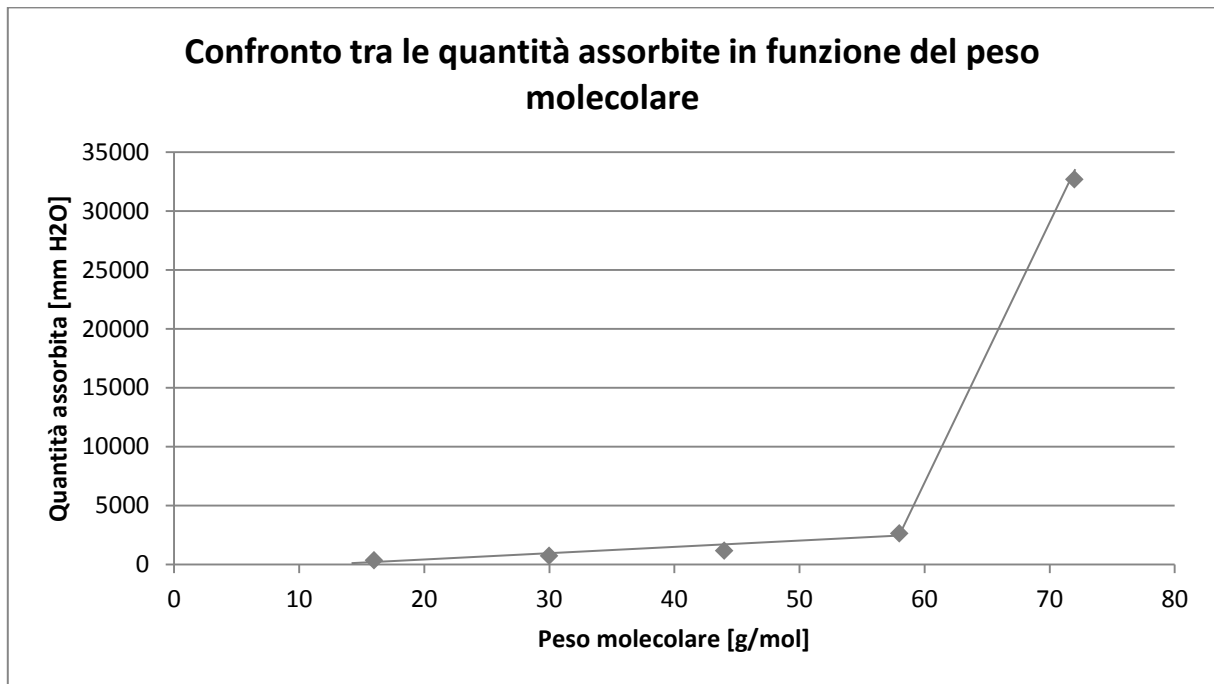


Figura 83: Confronto tra le quantità di idrocarburo assorbite in funzione del peso molecolare degli stessi.

gas	PM	mm H2O
metano	16	360
etano	30	730
propano	44	1170
butano	58	12640
pentano	72	32914,21

Tabella 11: Presentazione dei dati della figura 4,44.

E' evidente che la quantità di pentano assorbita dall'LTOBM sia fuori scala rispetto agli altri idrocarburi. Un simile fenomeno era stato riscontrato anche dai nostri predecessori testando il gas butano a 30°C in LT-OBM, non si era giunti a saturazione (figura 84).

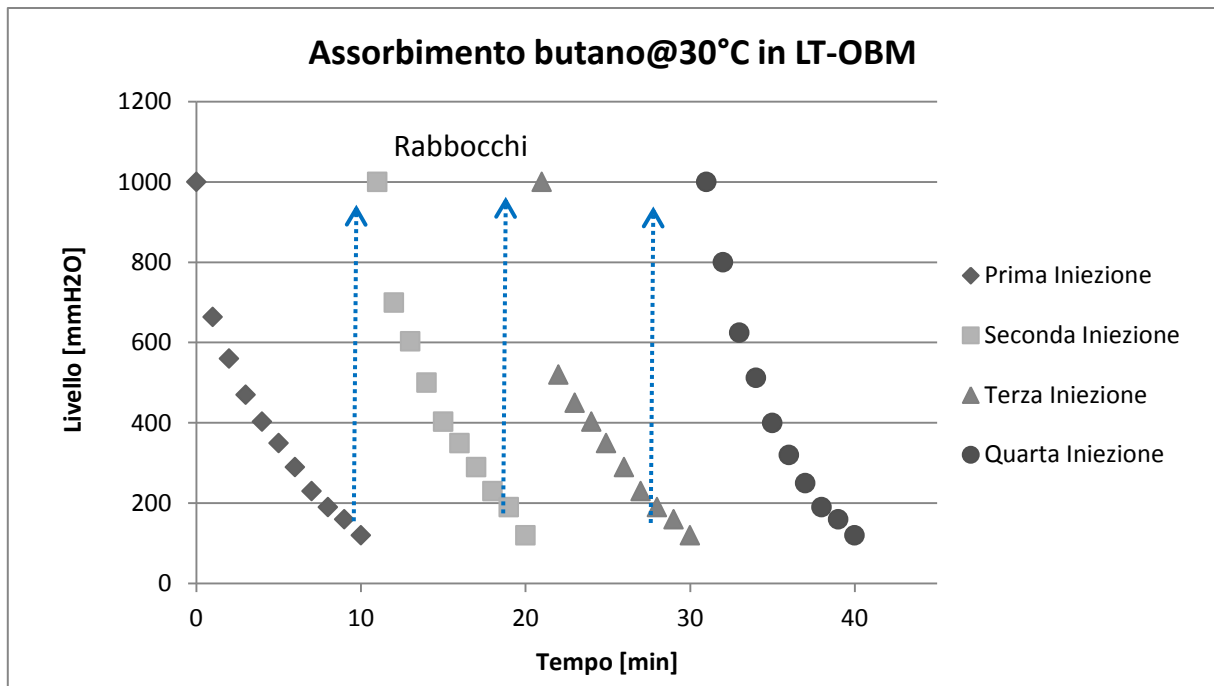


Figura 84: Assorbimento del butano con LTOBM a 30°C.

Nonostante la grande quantità di idrocarburo alimentata nel reattore, la cinetica di assorbimento non accennava a rallentare.

Si suppone che, dato l'aumento della temperatura di lavoro, il fenomeno di un grande assorbimento di butano riscontrato a 30°C si sia "trasferito" su composti a più alto peso molecolare (pentano).

4.2.3.2 Desorbimento

Per la fase di desorbimento si riscontrano diversi comportamenti analoghi con l'HPWBM:

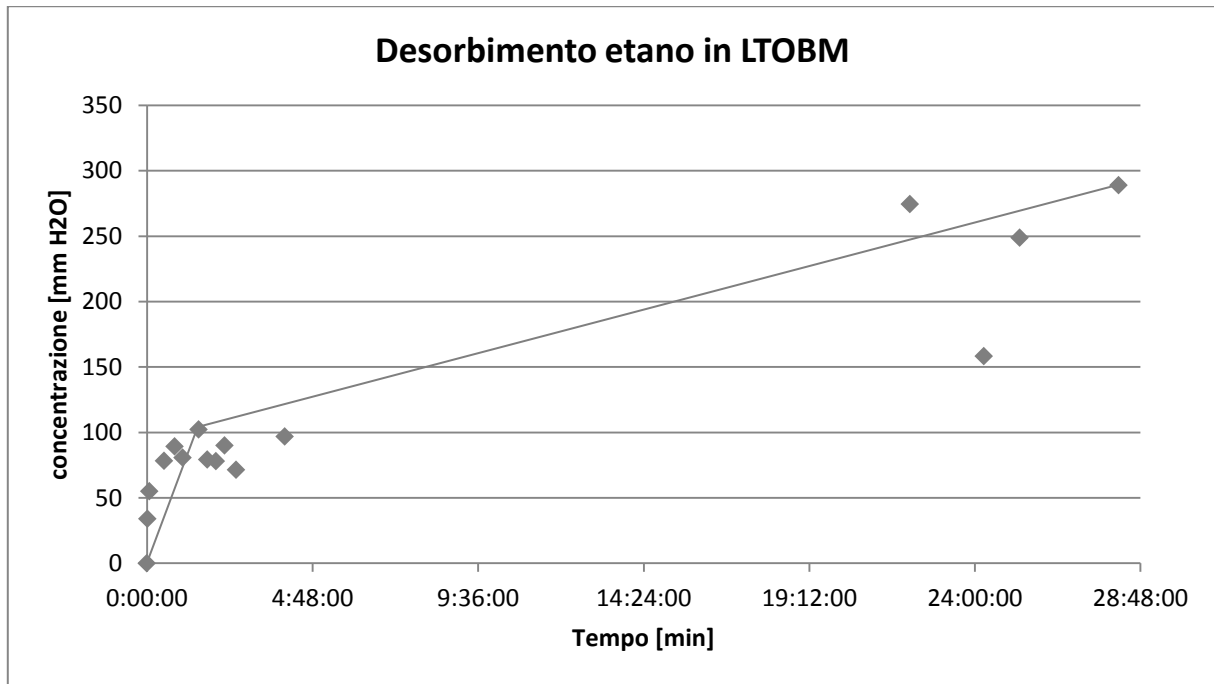


Figura 85: Desorbimento dell'etano in LTOBM.

Infatti anch'esso mostra nella prima fase di analisi un andamento della concentrazione oscillante attorno a un valore medio, ciò è da ricondursi alla formazione di schiuma sulla superficie del fango. Segue poi una seconda fase in cui la concentrazione decresce per la formazione di due fasi liquide distinte.



Figura 86: Stratificazione presente all'interfaccia tra fango e aria.

Dopo aver agitato come nel caso precedente, ovvero agitato e confrontando i valori, si ottiene il grafico:

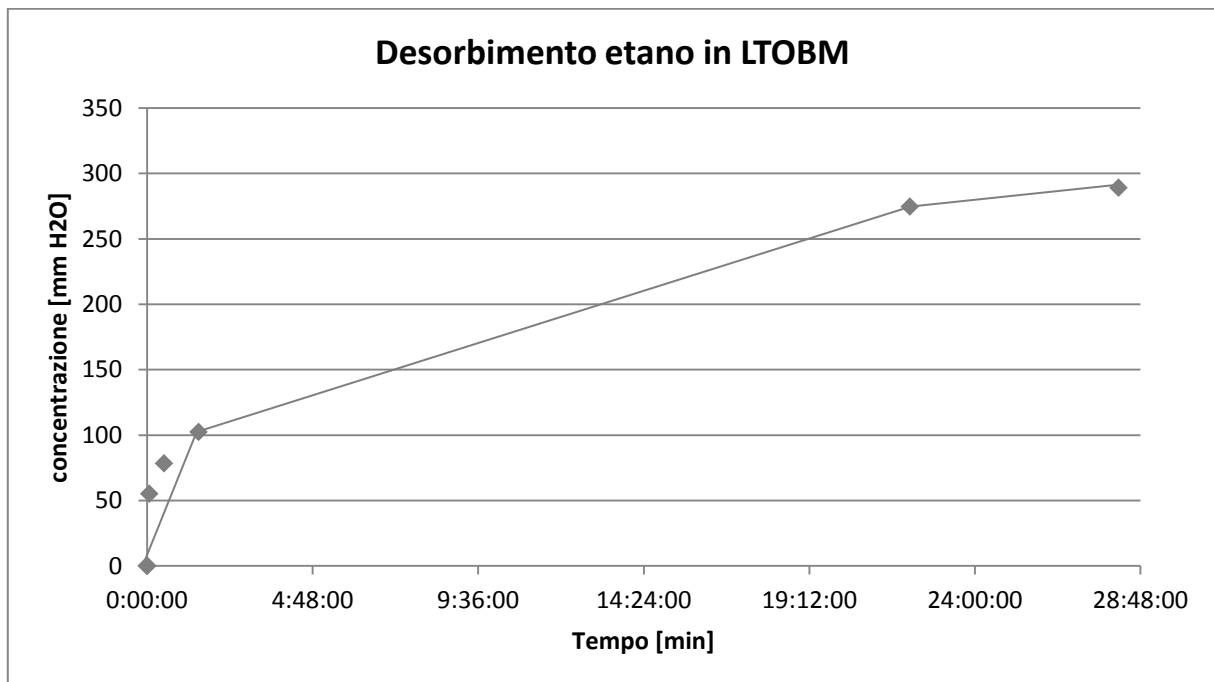


Figura 87: Desorbimento di etano in LTOBM.

Si riportano i risultati della totalità delle prove:

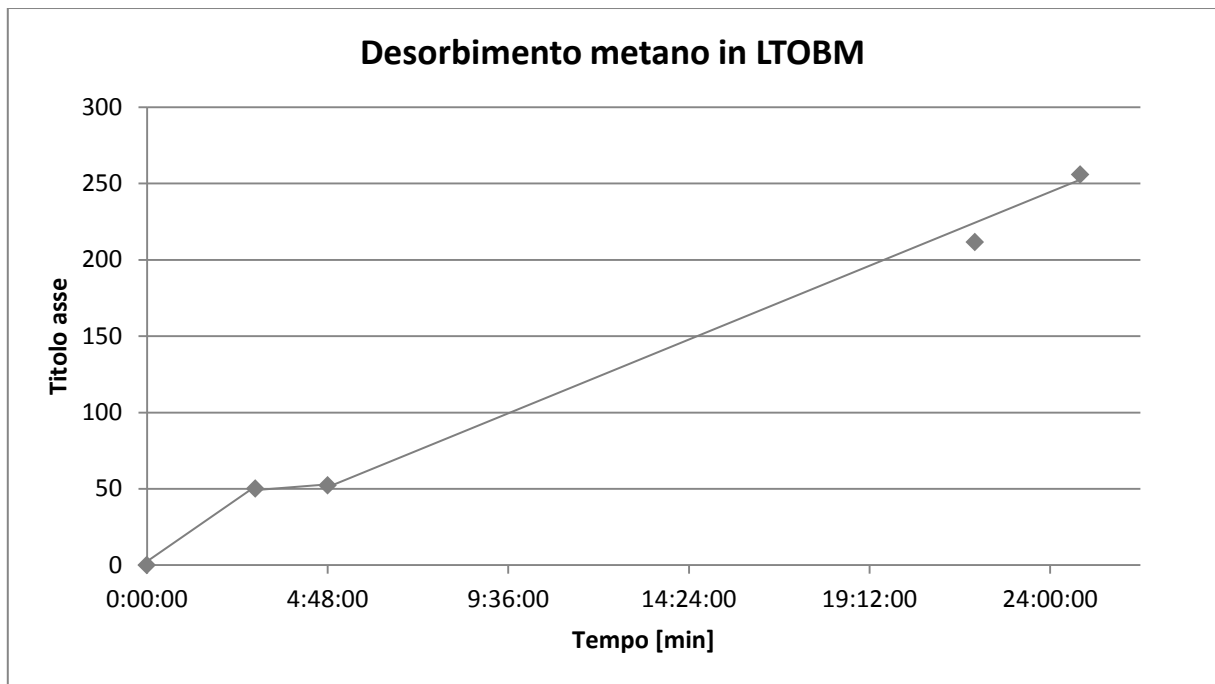


Figura 88: Desorbimento del metano in LTOBM.

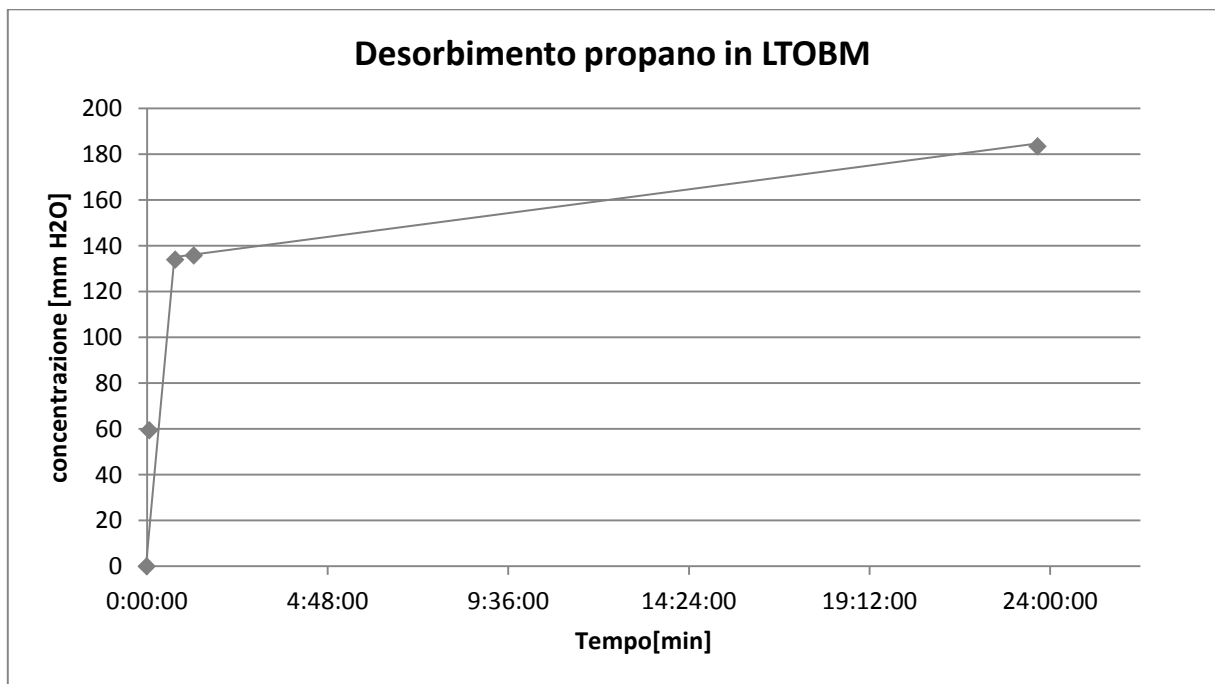
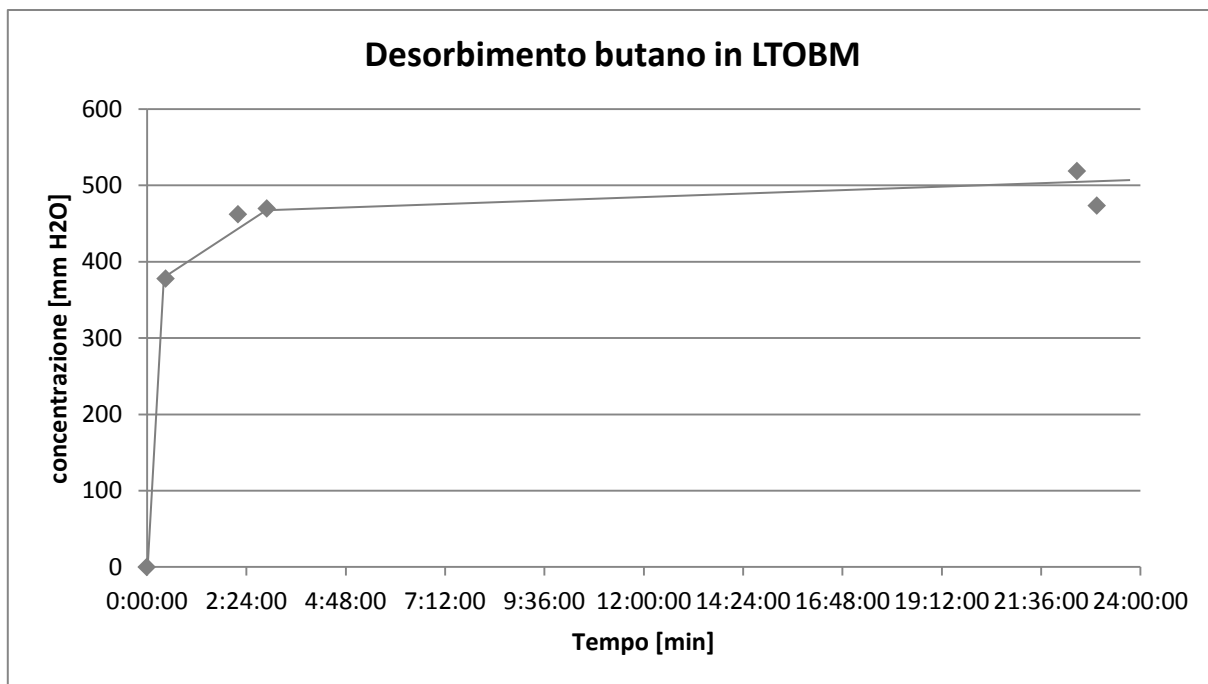


Figura 89: Desorbimento del propano in LTOBM.



Desorbimento del butano in LTOBM.

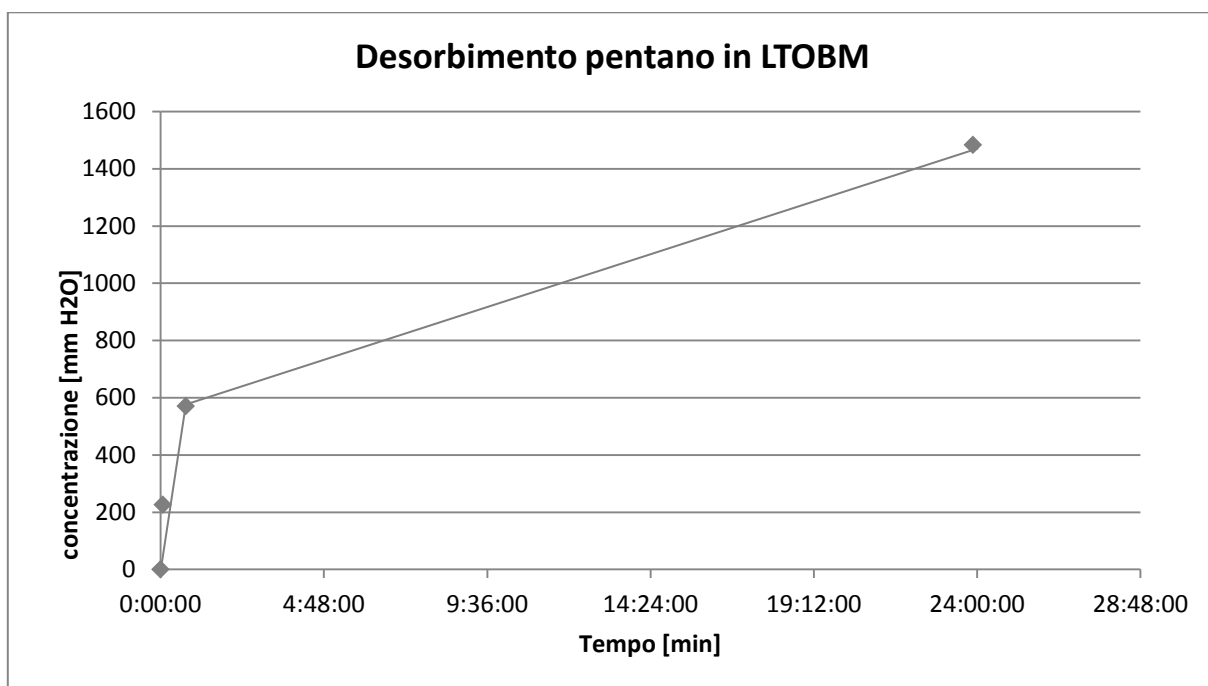


Figura 90: Desorbimento del pentano in LTOBM.

Non si riscontrano particolari anomalie degli andamenti delle prove di desorbimento rispetto al caso d'esempio (etano).

4.2.3.3 Coefficiente di ripartizione

Per l'LTOBM si nota un andamento sostanzialmente decrescente del coefficiente di ripartizione da metano a butano e per il pentano si ottiene un valore molto simile a quello del butano.

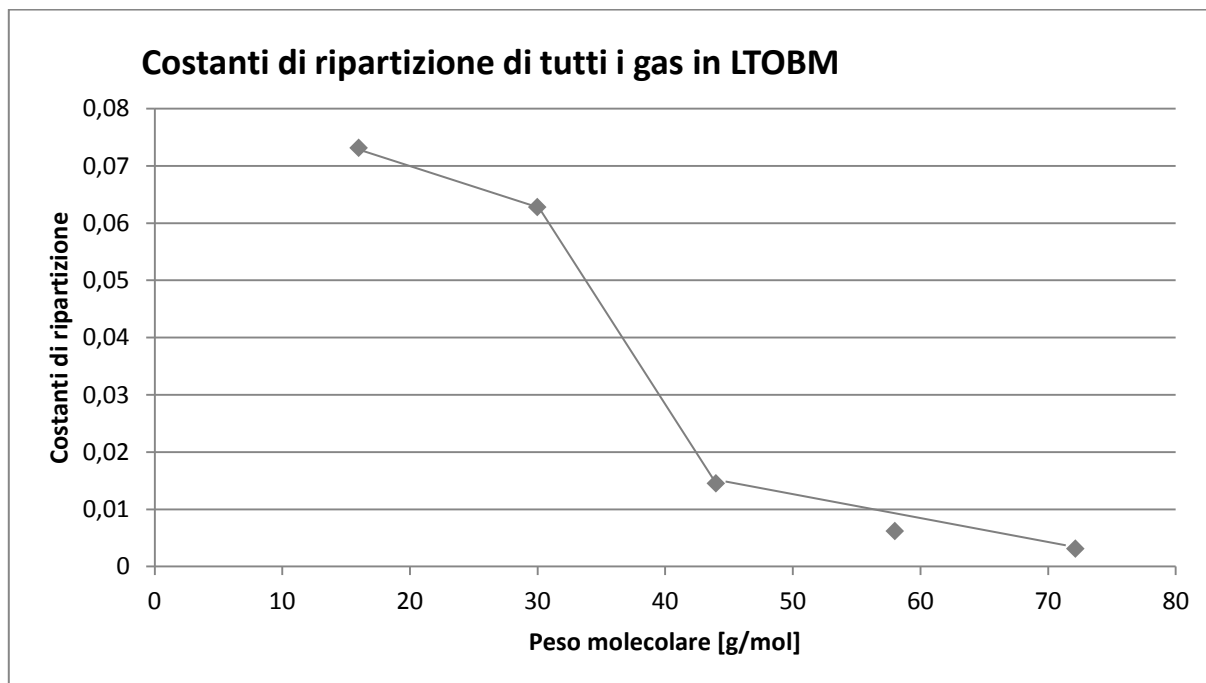


Figura 91: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare degli stessi.

gas	PM	K eq
metano	16	0,073143
etano	30	0,062815
propano	44	0,014515
butano	58	0,006178
pentano	72,15	0,003136

Tabella 12: Presentazione dei dati della figura 91.

Possiamo notare un andamento decisamente diverso rispetto agli altri due casi analizzati, si suppone che tale scostamento sia legato alla maggiore concentrazione di fase polimerica.

4.3 Prove a 40°

L'obiettivo del nostro lavoro è stato di svolgere prove a 50°C da poter correlare con le prove eseguite dai nostri predecessori a 30°C, in modo da ottenere un modello valido nell'intervallo di temperatura studiato.

Per validare e valutare il tipo di andamento del modello del coefficiente di ripartizione è stato realizzato un set di tre prove con gas etano nei tre diversi fanghi alla temperatura intermedia di 40°C.

Il coefficiente di ripartizione teoricamente dovrebbe crescere con l'aumentare della temperatura, a parità di quantità di gas assorbita, questo perché il desorbimento è favorito all'aumentare della temperatura e quindi dovrebbe risultare una concentrazione di idrocarburo nella fase gas maggiore.

Per poter effettuare i calcoli necessari senza eseguire ulteriori tarature è stata calcolata la media aritmetica tra il coefficiente angolare delle rette di tarature dell'etano ottenute a 30°C e a 50°C.

4.3.1 PHPA

4.3.1.2 Assorbimento

L'assorbimento di etano in PHPA a 40°C non ha presentato particolari differenze da quello a 50°C già analizzato:

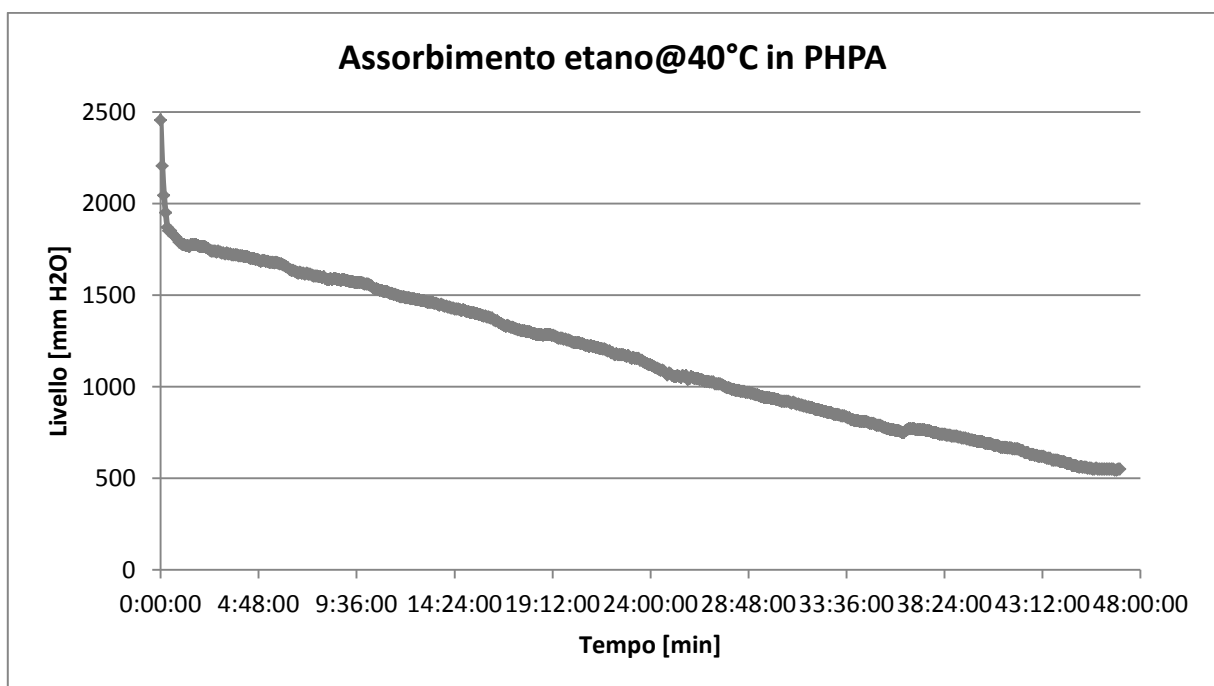


Figura 92: Assorbimento di etano in PHPA a 40°C presentato attraverso l'utilizzo di curve cumulate.

Possiamo paragonare le due esperienze fatte a temperatura diversa:

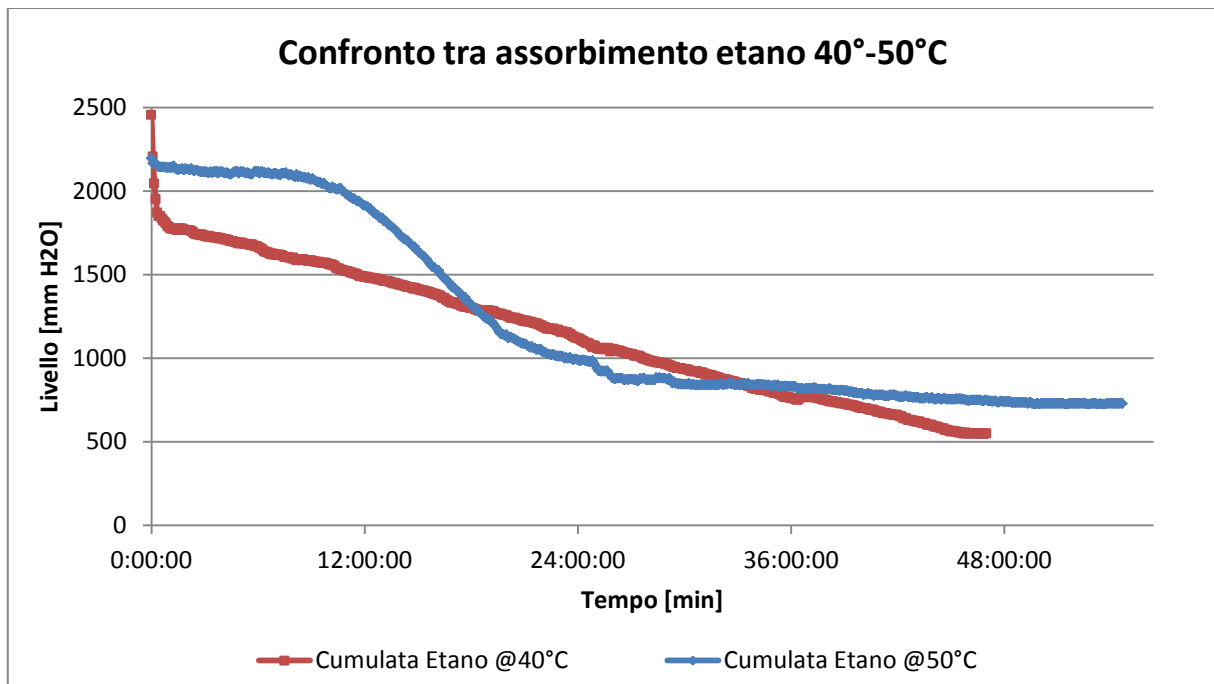


Figura 93: Sovrapposizione tra l'assorbimento di etano a 40°C e quello a 50°C in PHPA.

Si consta un andamento sostanzialmente simile dei due assorbimenti, l'unica differenza evidente è la mancanza del “tempo di adattamento” nella prova a 40°C. Sintomo che l'interazione a 50°C potrebbe essere legata a una maggiore resistenza all'assorbimento da parte del fango rispetto alle condizioni di 40°C.

La quantità assorbita durante l'esperienza a 40°C è maggiore di quella a 50°C, questo era prevedibile visto che l'assorbimento è favorito all'abbassarsi della temperatura.

T [°C]	mm H2O
40	1905
50	1465

Presentazione dati grafico sopra.

4.3.1.2 Desorbimento

Anche il desorbimento non ha presentato problematiche, il grafico affinato è presentato di seguito:

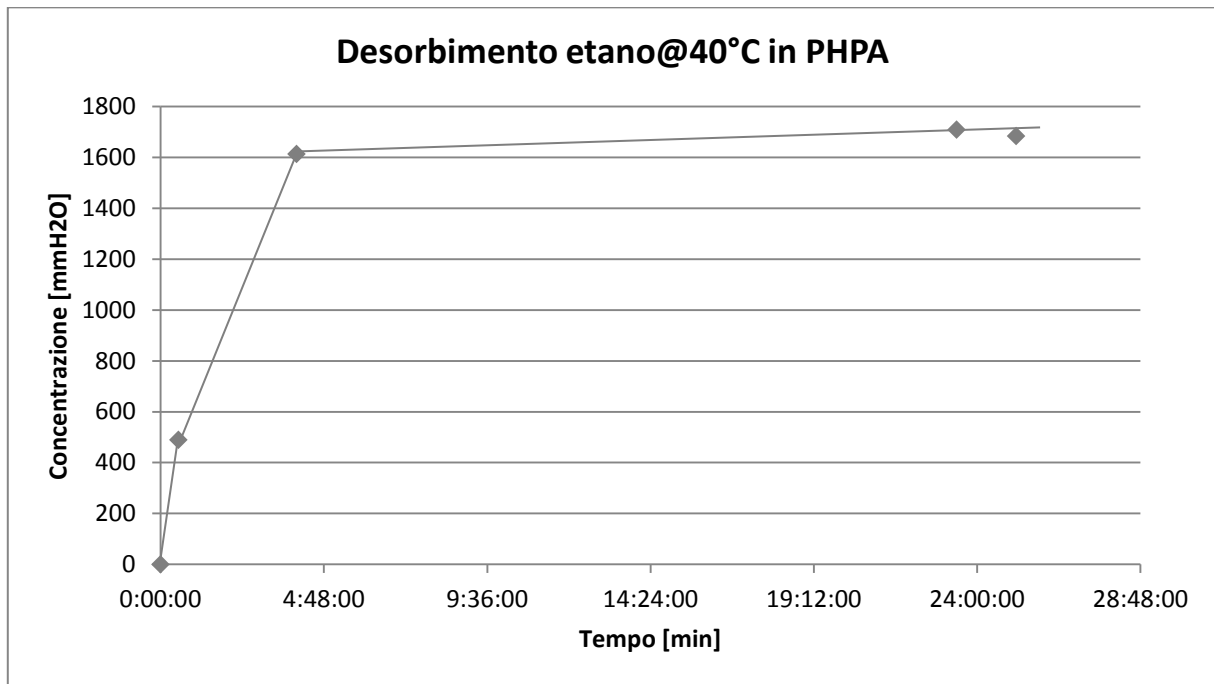


Figura 94: Desorbimento di etano in PHPA a 40°C.

Eseguendo un confronto con lo stesso a 50°C (figura 48) si riscontrano cinetiche molto simili, diverse solo nel valore finale legato alla maggiore quantità di gas assorbita a temperatura più bassa.

4.3.1.3 Coefficiente di ripartizione

A questo punto si possono confrontare i coefficienti di ripartizione ricavati alle due temperature:

T [°C]	K EQ
40	0,138555
50	0,125357

Tabella 13: Presentazione delle costanti di ripartizione calcolate alle diverse temperature.

Come si nota dalla tabella il valore del coefficiente di ripartizione a 40°C è maggiore, anche se di poco, a quello ottenuto a 50°C.

4.3.2 HPWBM

4.3.2.1 Assorbimento

La prova di etano con HPWBM a 40°C invece si è rivelata problematica, infatti la velocità della cinetica non accenna a diminuire, tanto è vero che la prova è stata conclusa per il raggiungimento del tempo massimo a nostra disposizione per l'assorbimento e non, come stabilito, per avvenuta saturazione.

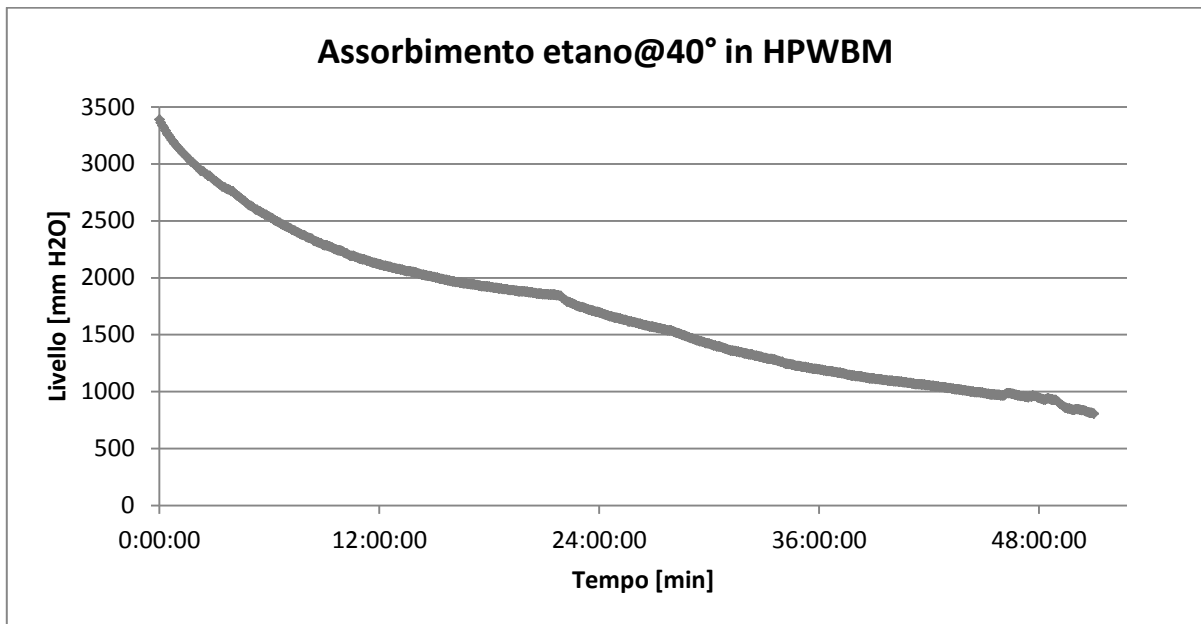


Figura 95: Assorbimento di etano in HPWBM a 40°C presentati attraverso l'utilizzo di curve cumulative.

Quindi si comparano gli assorbimenti di etano con HPWBM alle due temperature:

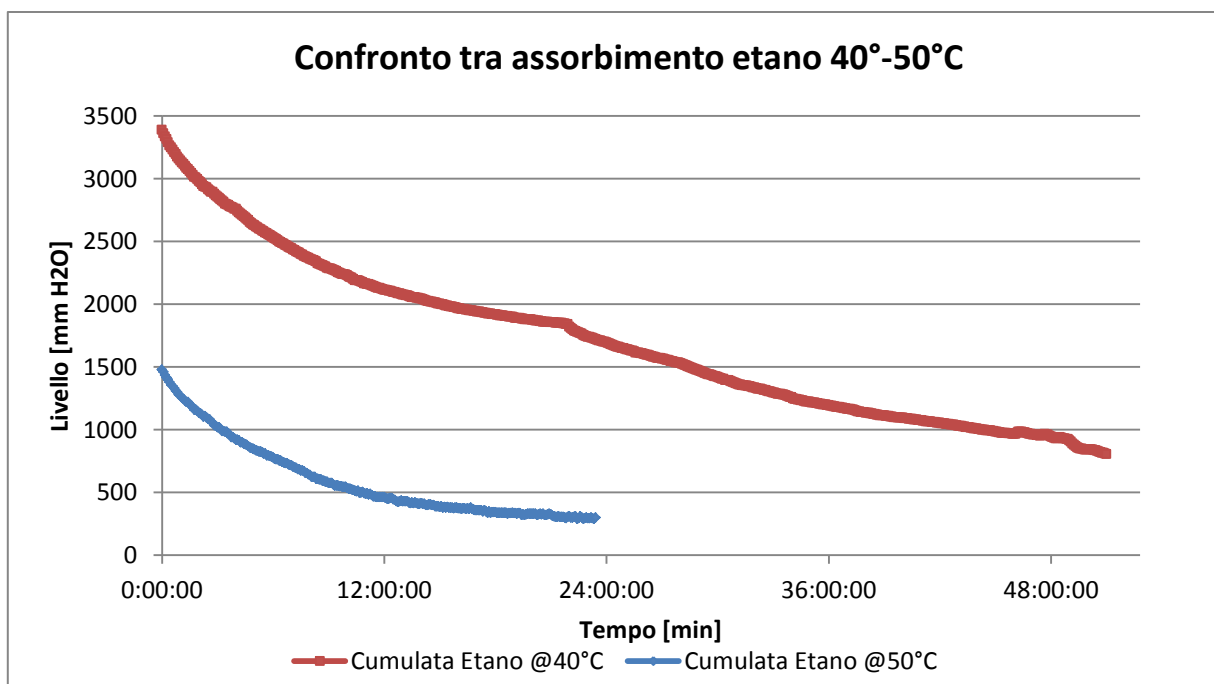


Figura 96: Sovrapposizione delle due curve di assorbimento di etano a 40°C e 50°C.

Come il grafico sottolinea la quantità di gas assorbito nelle due prove è profondamente diversa. Questo è probabilmente riconducibile alla maggiore capacità di assorbimento a più bassa temperatura.

4.3.2.2 Desorbimento

Il desorbimento non ha presentato particolari differenze rispetto al caso a 50°C:

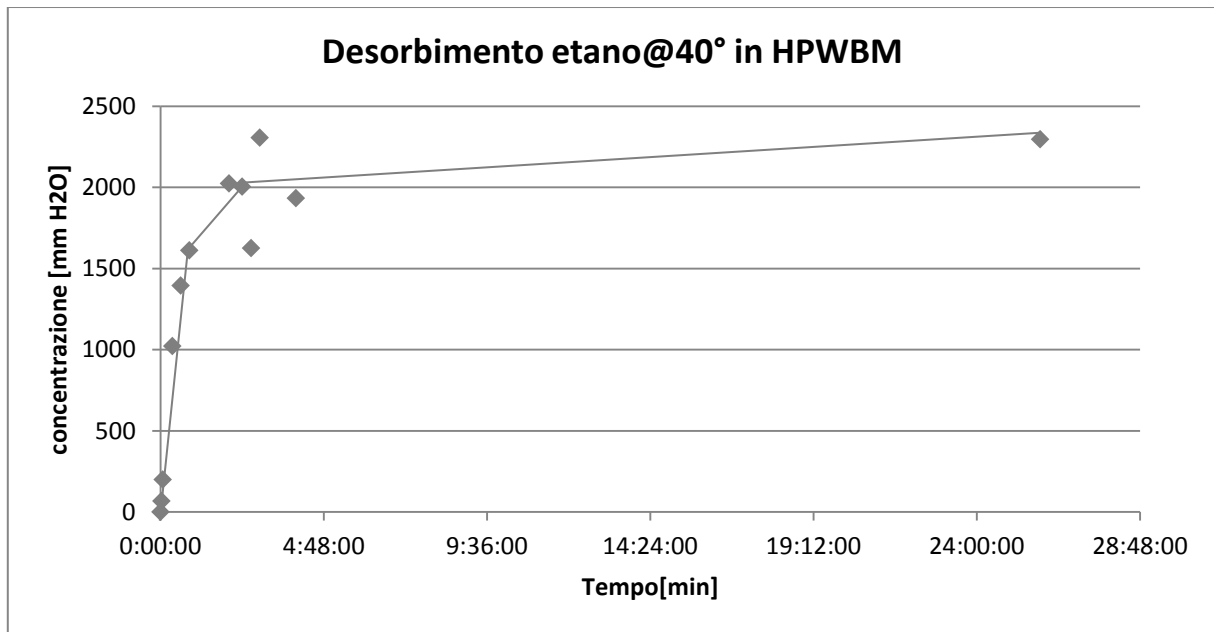


Figura 97: Desorbimento di etano in HPWBM a 40°C.

Di seguito si riporta il grafico di desorbimento dopo aver eliminato i valori oscillanti dovuti alla formazione di schiuma e i valori immediatamente precedenti all'agitazione in cui la separazione di fase fungeva da ostacolo al desorbimento:

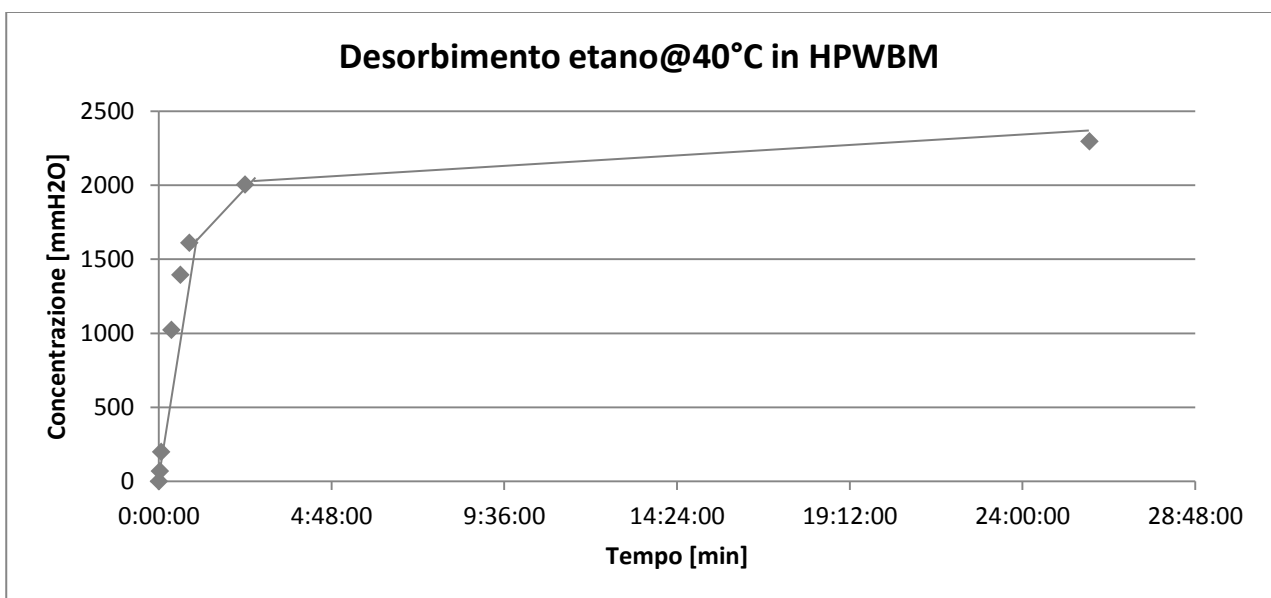


Figura 98: Desorbimento di etano in HPWBM a 40°C.

4.3.2.3 Coefficiente di ripartizione

Analogamente al caso precedente, il valore del coefficiente a 40°C è maggiore di quello ottenuto a 50°C ma in misura più elevata.

T [°C]	KEQ
40	0,071772
50	0,042189

Figura 99: Presentazione delle costanti di ripartizione calcolate alle diverse temperature.

4.3.3 LTOBM

4.3.3.1 Assorbimento

Analogamente al fango HP-WBM anche in LT-OBM si è riscontrata una maggiore tendenza all'assorbimento a 40°C, in questo caso però si è giunti a condizioni stazionarie.

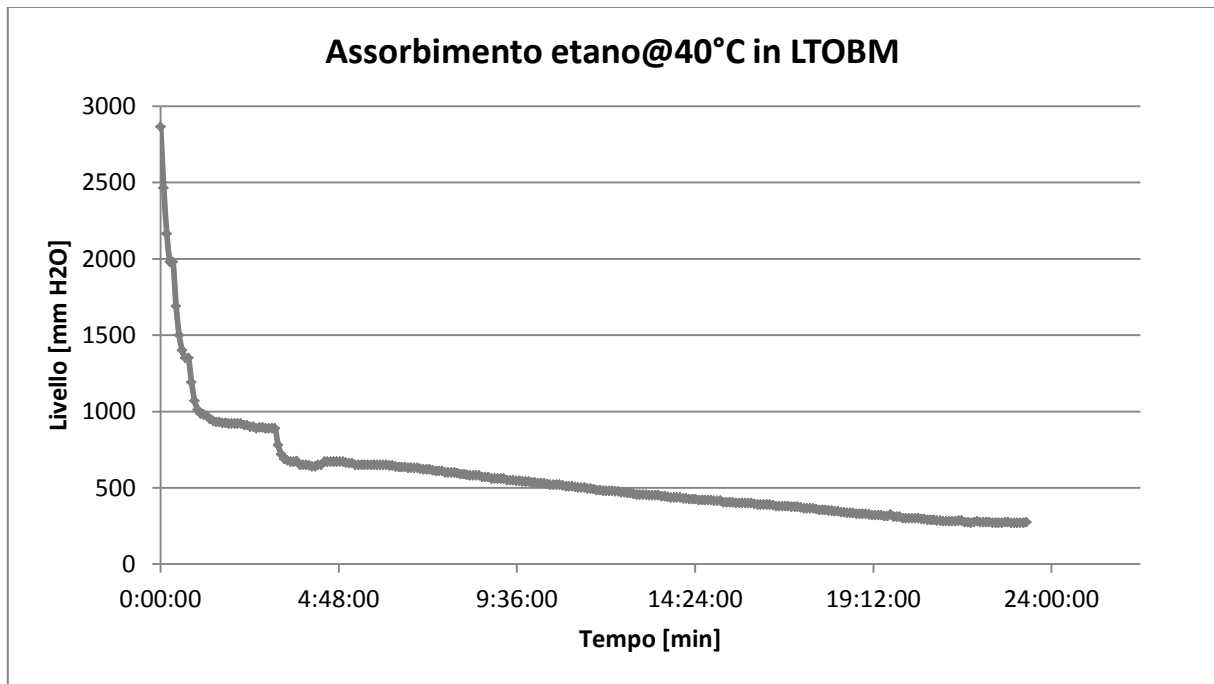


Figura 100: Assorbimento di etano in LTOBM a 40°C presentato attraverso l'utilizzo di curve cumulate.

Anche l'LTOBM ha dimostrato una capacità di assorbimento maggiore di quella a 50°C, giustificiamo ciò con una maggiore tendenza all'assorbimento con il diminuire della temperatura:

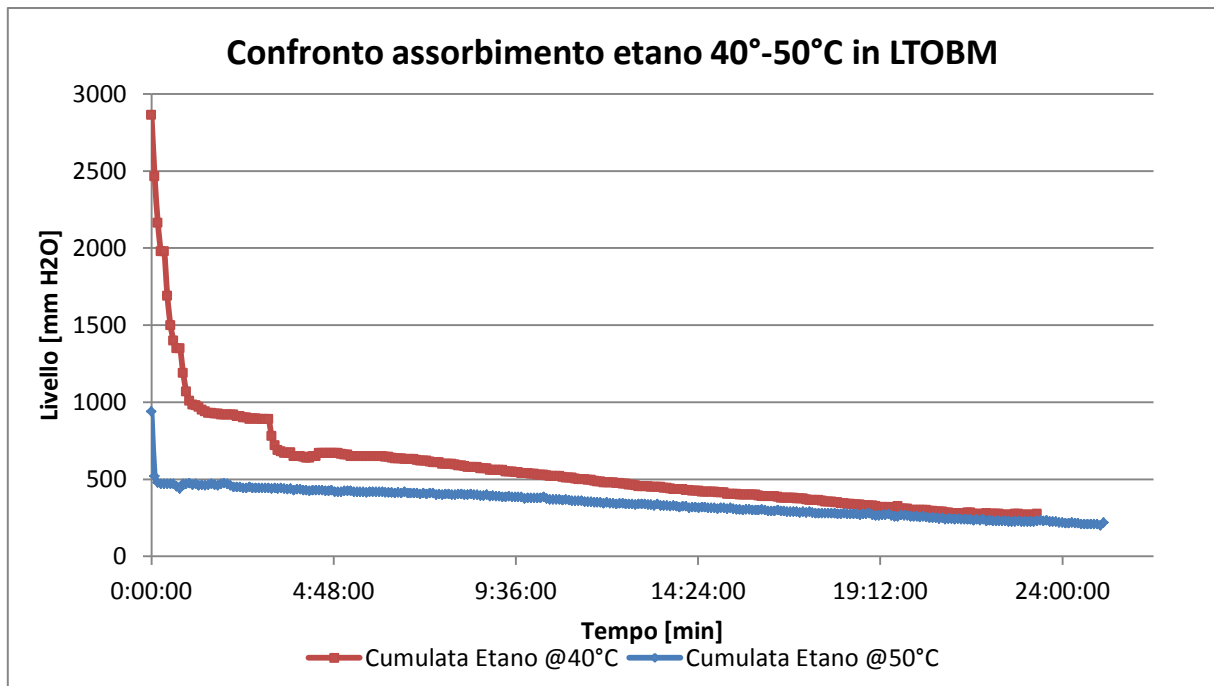


Figura 101: Sovrapposizione delle curve di assorbimento di etano in LTOBM alle diverse temperature.

4.3.3.2 Desorbimento

Analizzando il desorbimento non sono state riscontrate particolari differenze con l'andamento registrato a 50°C. Si presenta il grafico epurato dai valori ridondanti:

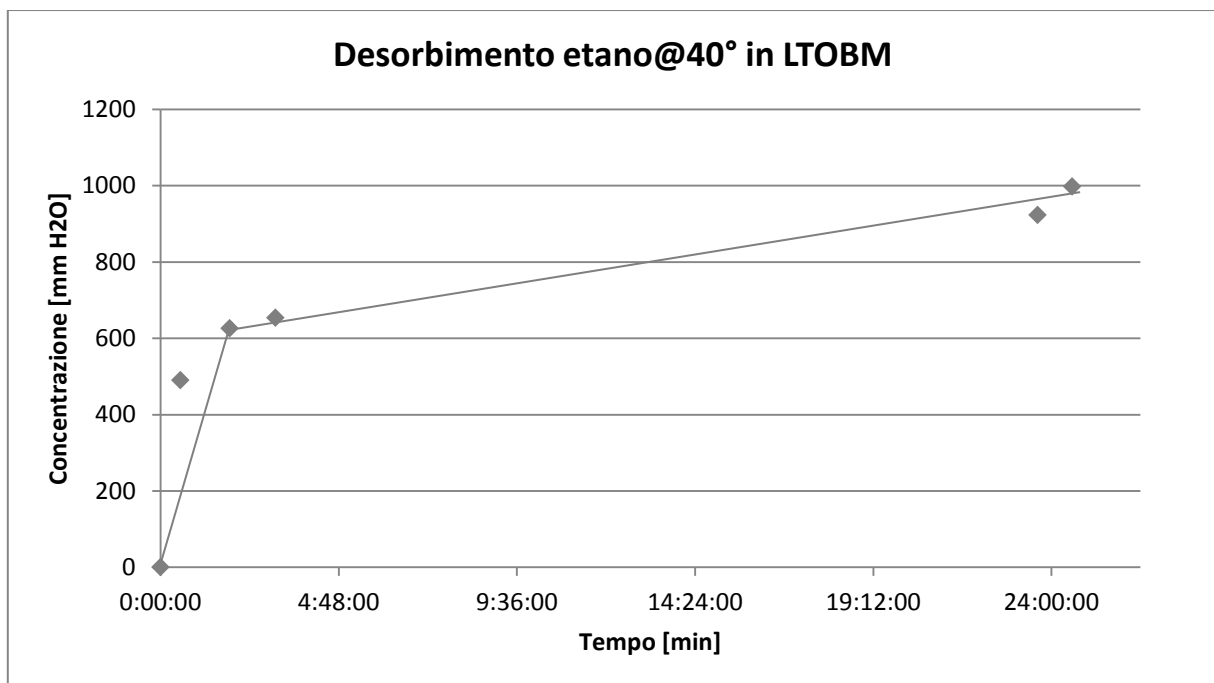


Figura 102: Desorbimento di etano in LTOBM a 40°C.

Le cinetiche non presentano andamenti particolari rispetto a quelli a 50°C.

4.3.3.3 Risultati sperimentali

In questo caso, a differenza dei precedenti, i due valori dei coefficienti di ripartizione sono sostanzialmente simili:

T [°C]	K EQ
40	0,062052
50	0,062815

Tabella 14: Presentazione delle costanti di ripartizioni calcolate alle diverse temperature.

4.4 Analisi finale

Si propone il confronto tra le costanti di ripartizione dei cinque gas oggetto di analisi nei tre fanghi alla temperatura di 50°C:

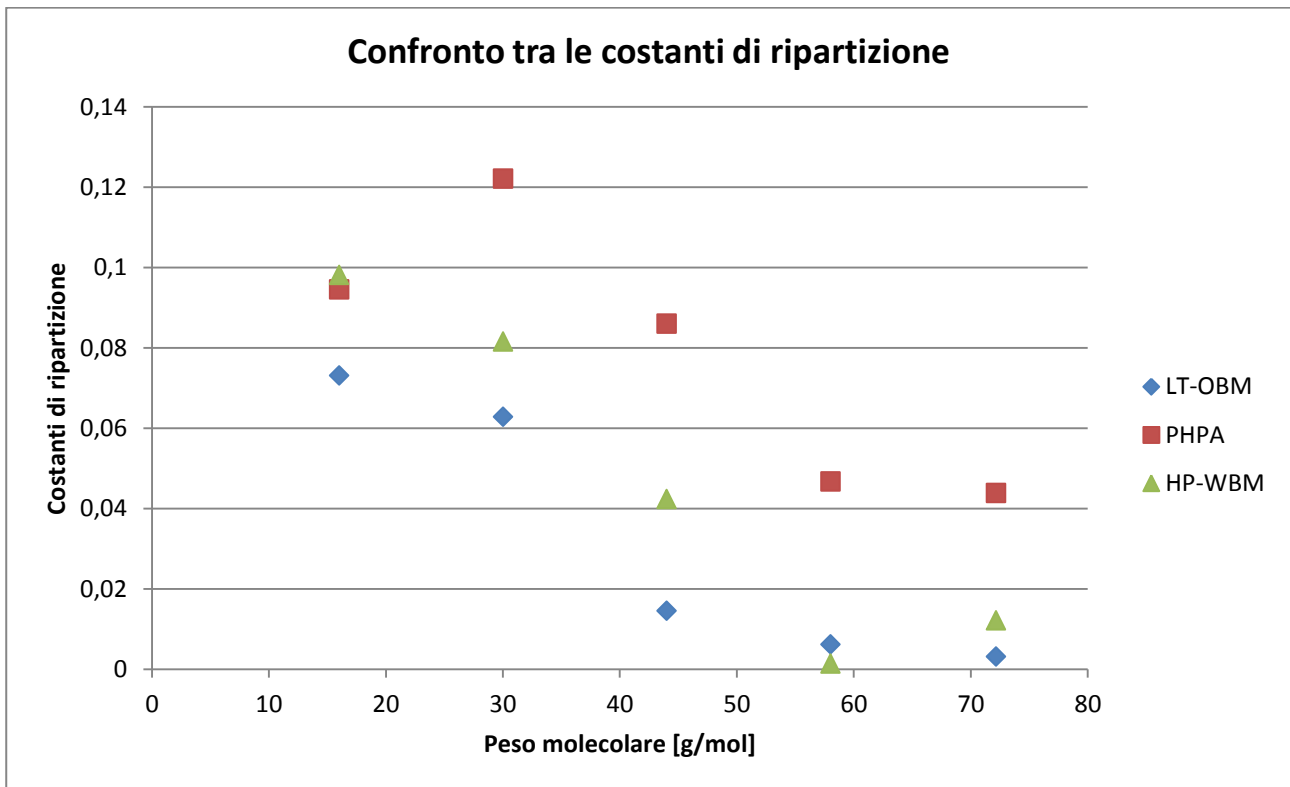


Figura 103: Confronto tra le costanti di ripartizione trovate a 50°C in ogni fango.

Ricordando che la costante di ripartizione è indice dell'equilibrio gas-liquido, un alto valore della stessa indica la tendenza a un maggiore desorbimento.

Analizzando la figura sopra riportata possiamo notare che il fango PHPA presenta una maggiore attitudine al desorbimento rispetto agli altri due fanghi, inoltre l'andamento riscontrato è molto simile a HP-WBM (metano escluso), anch'esso fango ad acqua. Potremmo quindi affermare che l'andamento del desorbimento in fanghi ad acqua segue un andamento decrescente lineare

nell'intervallo C2-C4, per poi aumentare in corrispondenza del pentano; la tendenza al desorbimento diminuisce al crescere della percentuale di fase polimerica in essi presente.

Aggiungendo al confronto il fango LT-OBM si può notare una complessiva diminuzione del coefficiente di ripartizione, con un andamento già descritto, sempre meno accentuato al crescere della frazione polimerica del fango.

Andando a comparare gli andamenti del coefficiente di ripartizione, per etano, in funzione della frazione polimerica possiamo notare un andamento sostanzialmente simile a diverse temperature. Infatti i punti di PHPA ed LT-OBM sono molto ravvicinati, mentre per HP-WBM riscontriamo una forte deviazione dovuta probabilmente alla maggiore capacità di assorbimento riscontrata a 40°C.

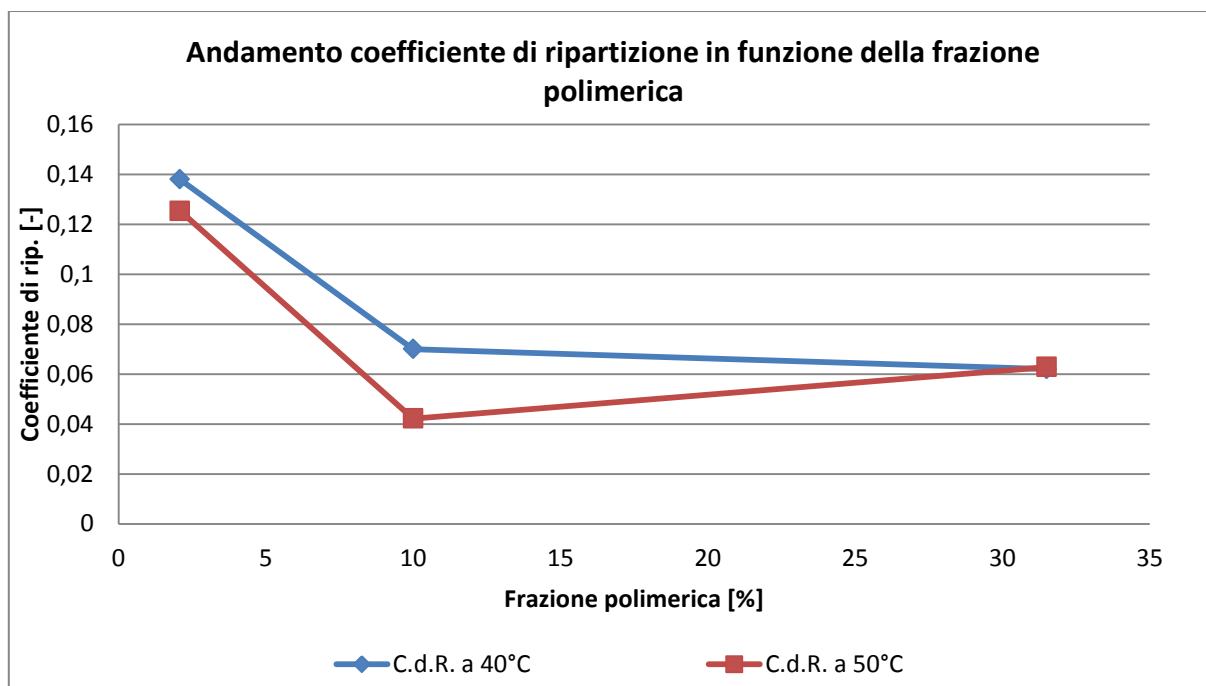


Figura 104: Confronto andamento del coefficiente di ripartizione alle due temperature in funzione della percentuale polimerica.

Di seguito si presentano i dati del grafico sopra riportato:

Fango	%	K eq @50°C	K eq @40°C
PHPA	2,08	0,125357249	0,138555
HPWBM	10	0,042189118	0,07177233
LTOBM	31,5	0,062814616	0,06205169

Tabella 15: Presentazione dati figura sopra.

Paragonando le quantità di etano assorbite e desorbite in funzione della percentuale di fase polimerica nei diversi fanghi:

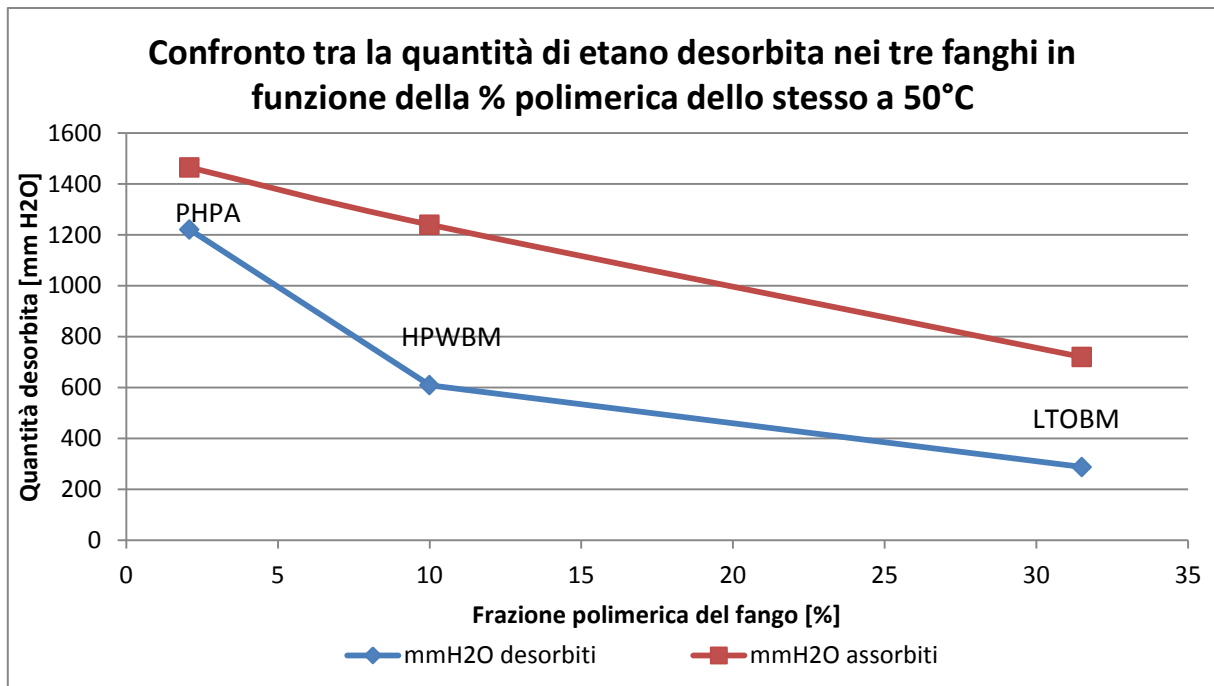


Figura 105: Parallelo tra la quantità assorbita e quella desorbita durante le prove a 50°C nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.

Si può notare un andamento di tipo lineare decrescente della quantità di gas assorbito al crescere della percentuale di fase polimerica nel fango; per quanto concerne le quantità desorbite si può solo constatare l'andamento non lineare.

Fango	%	Qt. Assorbita	Qt. Desorbita	Rapporto A/D
PHPA	2,08	1465	1222	1,198854337
HPWBM	10	1180	609	1,937602627
LTOBM	31,5	730	288	2,534722222

Tabella 16: Presentazione dei dati per i grafici 105 e 106.

Studiando la tabella 16 possiamo notare che, al crescere della percentuale di fase polimerica, cresce anche il rapporto tra le quantità assorbite e desorbite per lo stesso fango. Diagrammandole otteniamo il seguente andamento.

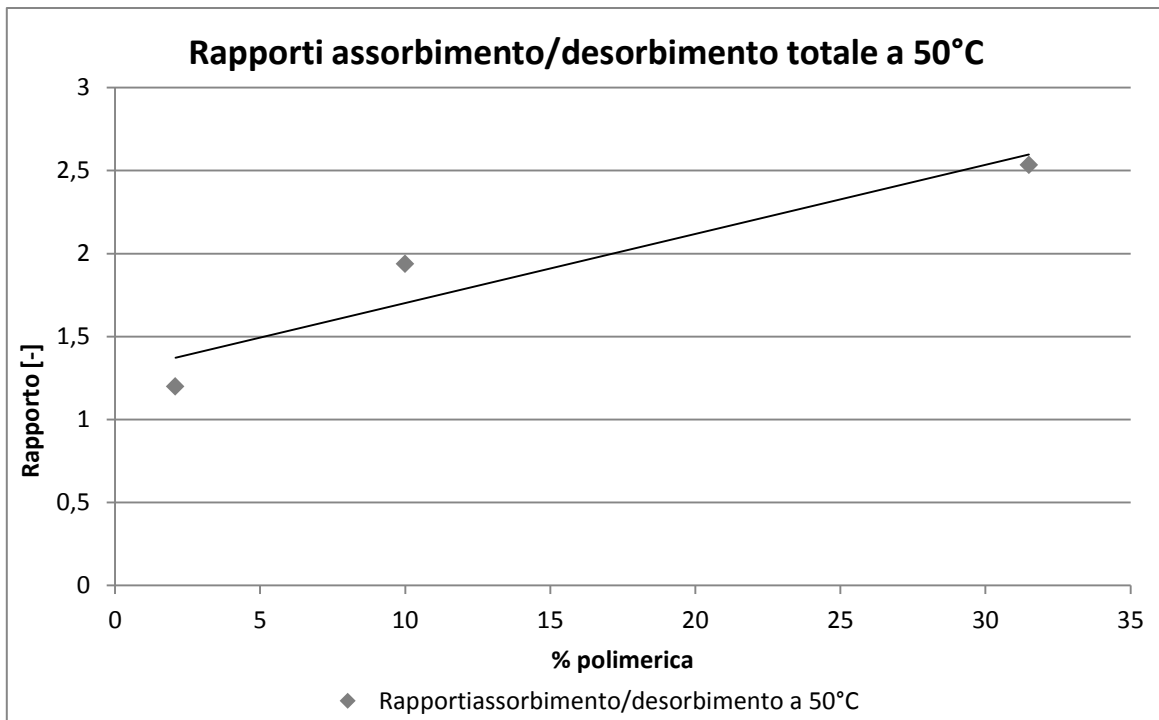


Figura 106: Rapporto tra quantità assorbita e desorbita in funzione della frazione polimerica.

Andiamo ora a indagare l'andamento delle quantità assorbite e desorbite alla temperatura di 40°C, sempre con etano. Come possiamo constatare dal grafico sottostante abbiamo un andamento sostanzialmente diverso rispetto al caso precedentemente studiato.

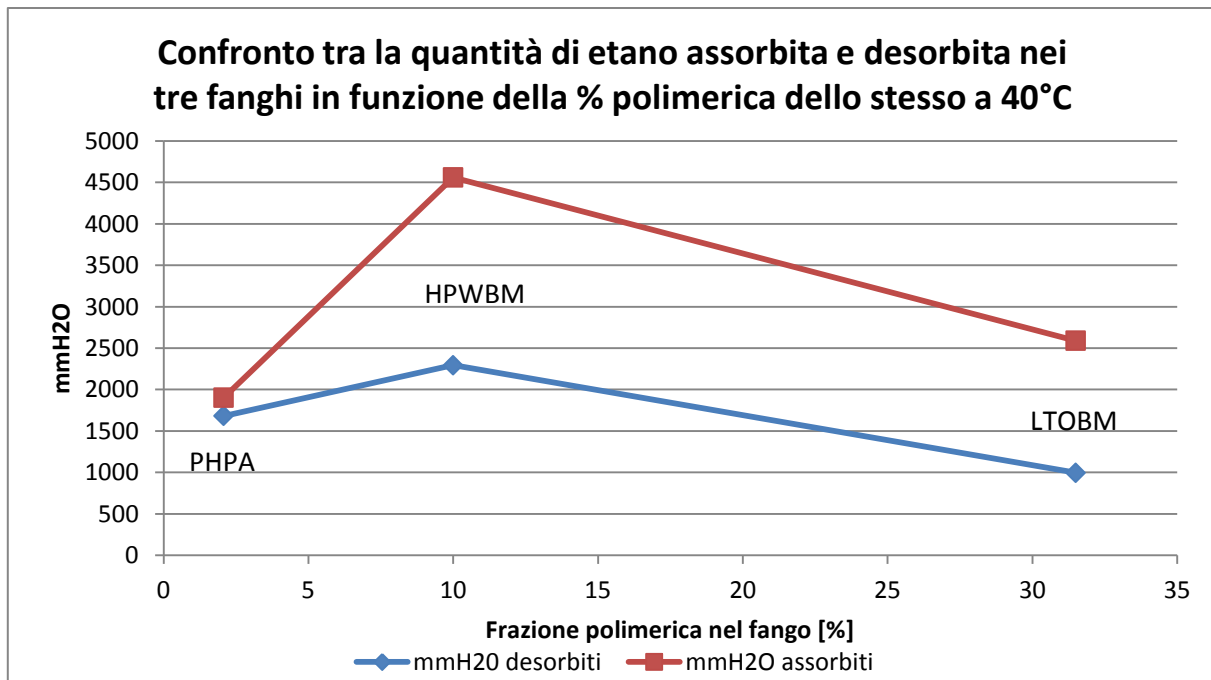


Figura 107: Parallelo tra la quantità assorbita e quella desorbita durante le prove a 40°C nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.

Analizzando i rapporti delle quantità assorbite e desorbite si osserva un andamento simile al precedente.

Fango	%	Qt. Assorbita	Qt. Desorbita	Rapporto A/D
PHPA	2,08	1905	1683	1,131907308
HPWBM	10	4560	2295	1,986928105
LTOBM	31,5	2590	997	2,59779338

Tabella 17: Presentazione dei dati del grafico 107 e 108.

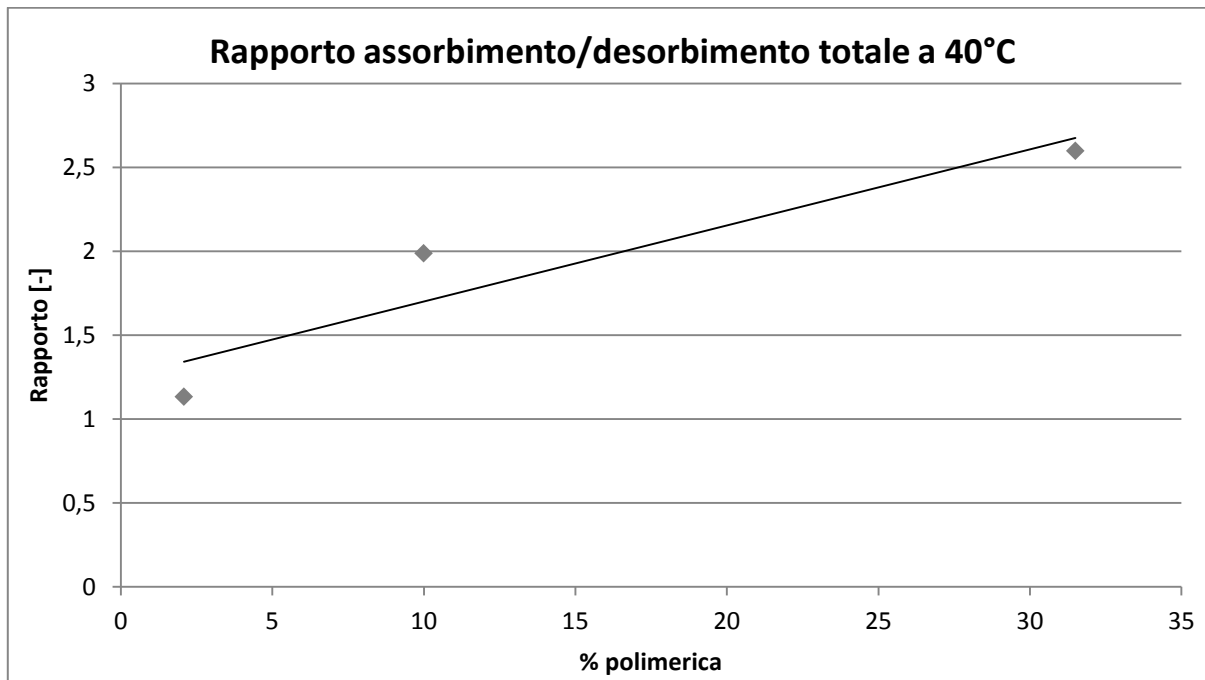


Figura 108: Rapporto tra quantità assorbita e desorbita nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.

Confrontando i valori dei rapporti si nota che la differenza tra i due, alla stessa percentuale polimerica, è molto bassa, infatti sovrapponendo i due diagrammi si ottiene:

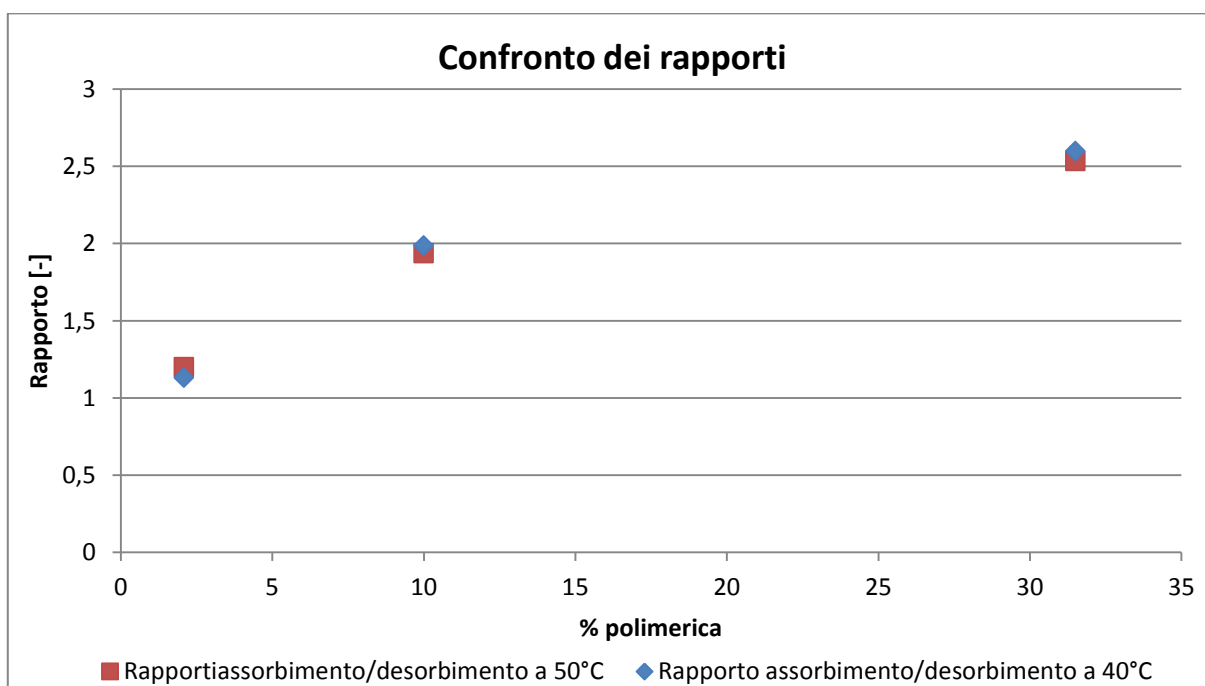


Figura 109: Sovrapposizione dei rapporti (qt. assorbita/qt. desorbita) nei tre fanghi alle due diverse temperature.

Potremmo quindi affermare che per temperature molto vicine tra loro il rapporto tra le quantità totali assorbite e desorbite a diverse temperature è circa costante. Tale valore è concettualmente diverso dal coefficiente di ripartizione in quanto quest'ultimo è calcolato sulle quantità alle condizioni di equilibrio, mentre il rapporto appena discusso viene calcolato sulla base delle quantità desorbite all'equilibrio e la quantità totale assorbita.

CAPITOLO 5: Conclusioni

In seguito a una fase iniziale di messa a punto dell'apparato sperimentale e di una corretta procedura di analisi in laboratorio, sono state determinate le costanti di ripartizione gas/liquido dei cinque idrocarburi per ciascun fango scelto alla temperatura di 50°C.

I dati evidenziano un comportamento crescente per l'assorbimento, proporzionale al peso molecolare dei gas. Una singolarità rilevata durante il nostro lavoro è stata un inspiegabile "tempo di adattamento" esclusivo del fango PHPA rispetto ad etano e metano alla sola temperatura di 50°C. In aggiunta abbiamo rilevato un cambio della velocità di assorbimento per il fango HP-WBM in funzione del tempo di invecchiamento del fluido. A questa temperatura per il fango LT-OBM è stata registrata una forte affinità con il pentano.

Il coefficiente di ripartizione definito come rapporto tra la concentrazione di idrocarburo nella fase gas e quella in fase liquida alle condizioni di equilibrio, a questa temperatura, ha presentato un andamento decrescente all'aumentare del peso molecolare del gas con cui ha interagito. Per ogni singolo gas, al crescere della frazione polimerica, si nota una diminuzione del valore del coefficiente.

Abbiamo inoltre testato l'assorbimento ed il desorbimento di gas etano alla temperatura di 40°C in ognuno dei fanghi con l'obiettivo di verificare l'andamento del coefficiente di ripartizione al variare della temperatura.

Nella prova di assorbimento con il fango PHPA si è rilevata la mancanza del "tempo di adattamento" prima menzionato. Con HP-WBM non si è potuto giungere a saturazione, segno di una affinità molto crescente al calare della temperatura. Con LT-OBM non sono state riportate particolari differenze se non nel quantitativo totale assorbito.

Per quanto riguarda il coefficiente di ripartizione calcolato a 40°C si è notato una crescita del valore rispetto al caso a 50°C, eccetto che per LT-OBM, caso in cui il valore è rimasto circa costante.

Confrontando la quantità totale assorbita dai fanghi, in etano a 50°C, abbiamo rilevato un andamento decrescente lineare in funzione dell'aumento della frazione polimerica. Per quanto riguarda la quantità desorbita all'equilibrio, alle stesse condizioni, si è riscontrato un andamento anch'esso decrescente ma in questo caso non lineare.

Lo stesso paragone condotto a 40°C mostra un diverso andamento caratterizzato da un massimo sul fango HP-WBM.

Paragonando il rapporto tra la quantità totale di gas assorbito e quella desorbita alle condizioni di equilibrio, per ognuno dei tre fanghi, alle due diverse temperature si riscontra un uguale valore dello stesso; indice che, al variare della temperatura, possono variare le quantità assorbite e desorbite ma tutto ciò avviene secondo una proporzione circa costante.

Potremmo quindi consigliare una ricerca approfondita su questo nuovo coefficiente definito, non sulle condizioni di equilibrio, ma sulle quantità totali assorbite e desorbite di gas dal fango.

L'analisi da noi condotta si propone di determinare il coefficiente di ripartizione alle temperature di 50°C con gas puri. Lo studio ora dovrebbe essere condotto alla stessa temperatura con miscele di gas, lavoro più complicato ma sicuramente più utile per le operazioni in campo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Leythaeuser, D. Origine, migrazione e accumulo del petrolio. Enciclopedia degli idrocarburi. Colonia, Germania : Treccani.
- (2) Pieri, M. Petrolio: origine, ricerca, produzione, dati statistici, aspetti economici. Bologna, Italia : Zanichelli, 1988.
- (3) Gonfalini, M. Prospezioni geofisiche. Enciclopedia degli idrocarburi. s.l. : Treccani.
- (4) Macini, P. Impianti e tecnologie di perforazione. Enciclopedia degli idrocarburi. Bologna, Italia : Treccani.
- (5) Marangoni, M. Ingegneria di completamento. Enciclopedia degli idrocarburi. s.l. : Treccani.
- (6) Mitchell, B. Advanced Oil well drilling engineering and Chemical Engineering. Lakewood, CO, USA : MITCHELL ENGINEERING, 1995.
- (7) R. Caenn, H. C. H. Darley, G. R. Gray. Composition and Properties of Drilling Completion Fluids. Waltham, MA, USA : ELSEVIER, 2011.
- (8) C. Ma, R.A. Eggleton Cation exchange capacity of kaolite, Department of Geology, Australian National Univeristy, Canberra.. 1999, Calys and Clay Minerals, p. 174-180.
- (9) VV., AA. Drilling Fluids Procesing. Burlington, Ma, USA : ELSEVIER, 2005.
- (10) Alimonti, C. Completamento dei pozzi. Enciclopedia degli idrocarburi. Roma, Italia : Treccani.
- (11) Dosaj, V. Thyxotropy. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- (12) J. S. Lomond, A. Z. Tong. Rapid Analysis of Dissolved Methane, Ethylene, Acetylene and Ethane using Partition Coefficients and Headspace-Gas Chromatography. Wolfvile, Canada : Journal of Chromatographic Science, July 2011, Vol. 49.
- (13) V. Cicero, M. A. Torsello, Valutazione sperimentale della solubilità di idrocarburi leggeri (C1-C4) in fanghi di perforazione, Milano, 2012-2013.
- (14) Gulf Publishing Co. Drilling, Completion and Workover Fluids. World Oil. June 2008.
- (15) PennWell. Enviromental Driling & Completion Fluids Directory. Offshore. 2008.
- (16) R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, Elementi di analisi chimica strumentale, Zanichelli 2006.

SITOGRAFIA

- (17) <http://www.directindustry.it/prod/tarnos/vibrotagli-57662-574198.html>. [Online]
- (18) [http://www.rudyz.net/public/default/actual/resources/\[81\]\[2\]pz.jpg](http://www.rudyz.net/public/default/actual/resources/[81][2]pz.jpg). [Online]
- (19) http://www.wishgranted.com/Colloidal_Silver_Pages_What_CS_is.html. [Online]
- (20) <http://www.rigzone.com>. [Online]
- (21) http://image.shutterstock.com/display_pic_with_logo/.../.../jpg. [Online]
- (22) <http://www.ogj.com/articles/print/vol-110/issue-12/.../.../html>. [Online]
- (23) <http://oilfield.gnsolidscontrol.com/drilling-fluids-vacuum-tank-degasser/>. [Online]
- (24) http://www.varelintl.com/content/inline-images/oil_and_gas/VBSeries_Bit.jpg. [Online]
- (25) <http://www.freepatentsonline.com/7178609-0-large.jpg>. [Online]
- (26) https://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/images/kickback_final.gif. [Online]
- (27) http://4.bp.blogspot.com/_nRwW6ejU8U/S8pV1KjDhCI/AAAAAAAAAC7c/2JFIQa5zRDA/s400/Top-Drive-Perforacion.jpg. [Online]
- (28) <http://mud-tank.com/?p=1101>. [Online]
- (29) <http://www2.sandvik.com/sandvik/0120/Internet/Global/S003715.nsf/GenerateTopFrameset?ReadForm&menu=&view=http%3A/>. [Online]
- (30) www.hitechfluid.com/phpa-mud-system/. [Online]
- (31) www.freepatentsonline.com/6843331.html [Online]

INDICE FIGURE:

Figura 1: Migrazione petrolio.	9
Figura 2: Trappola petrolifera.	9
Figura 3: Torre di perforazione.	12
Figura 4: (4) Tavola rotary.	12
Figura 5: (4) Asta quadra.	13
Figura 6: (4) Particolare Rotary table.	13
Figura 7: Casing.	14
Figura 8: (10) Ciclo dei fanghi.	18
Figura 9: (17) Vibrovaglio.	19
Figura 10: (18) Degasatore.	19
Figura 11: Viscosità dei fluidi (20).	22
Figura 12: (21) Comportamento tissotropico.	23
Figura 13: (22) Isteresi dei tissotropici.	23
Figura 14: (13) Sistema di prelievo e analisi fanghi GEOLOG.	26
Figura 15: (13) Sistema prelievo dati GEOLOG.	27
Figura 16: (13) Mudlogging di GEOLOG.	27
Figura 17: Reattore/Autoclave.	36
Figura 18: (13) Sezione corpo del reattore.	37
Figura 19: (13) Dettaglio testa: ingresso ed uscita acqua in camicia.	37
Figura 20: Diagramma assorbimento aria in HP-WBM.	38
Figura 21: Dettaglio strumentazione testa del reattore.	39
Figura 22: Valvola di sfogo e connettore al manometro, valvola di carico del fango.	40
Figura 23: Schema esemplificativo del carico del fango.	40
Figura 24: Esempio di termocoppia con shell metallico.	41
Figura 25: Manometro ad U.	41
Figura 26: Condotta cilindrica per il carico del gas e dado forato dotato di setto.	43
Figura 27: Dettaglio della spirale "rompigoccia".	43
Figura 28: Sistema rilevazione pressione con webcam.	44
Figura 29: Beuta piena di fango PHPA completa di tappo.	45
Figura 30: (16) Esempio di camera di iniezione.	47
Figura 31: (13) Camera termostatica. Al centro è visibile la colonna avvolta in spire.	48
Figura 32: (16) Sezione rilevatore FID.	49
Figura 33: Esempio retta di taratura etano.	50
Figura 34: Esempio di cromatogramma.	50
Figura 35: Reattore di taratura e manometro (tubo ad U).	51
Figura 36: Dettaglio equipaggiamento reattore di taratura.	52
Figura 37: Assorbimento etano in PHPA.	60
Figura 38: Particolare delle prime dodici ore di assorbimento.	60
Figura 39: Assorbimento etano in PHPA rappresentato con curve cumulate.	61
Figura 40: Assorbimento metano in PHPA.	62

Figura 41: Assorbimento propano in PHPA.	62
Figura 42: Assorbimento butano in PHPA.	63
Figura 43: Assorbimento pentano in PHPA.....	63
Figura 44: Confronto tra le prime 12 ore di assorbimento di ogni gas con PHPA.	64
Figura 45: Andamento di assorbimento di aria in fango PHPA.	65
Figura 46: Quantità assorbita di idrocarburo in funzione del proprio peso molecolare.	65
Figura 47: Confronto assorbimento propano ed aria nelle prime 12 ore.	66
Figura 48: Desorbimento etano in PHPA.	67
Figura 49: Desorbimento di etano in PHPA.	68
Figura 50: Deposito di fango.	68
Figura 51: Desorbimento di metano in PHPA.	69
Figura 52: Desorbimento del propano in PHPA.	69
Figura 53: Desorbimento del butano in PHPA.	70
Figura 54: Desorbimento del pentano in PHPA.....	70
Figura 55: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare dei vari idrocarburi.	71
Figura 56: Assorbimento di etano con HPWBM.	72
Figura 57: Assorbimento della seconda prova di etano in HPWBM.	73
Figura 58: Confronto delle due prove di assorbimento di etano in HPWBM.....	73
Figura 59: Sovrapposizione spettro dei due diversi fanghi.....	74
Figura 60: Assorbimento del metano in HPWBM.....	75
Figura 61: Assorbimento del propano in HPWBM.	75
Figura 62: Assorbimento del butano in HPWBM.....	76
Figura 63: Assorbimento del pentano in HPWBM.....	76
Figura 64: Confronto tra le quantità di idrocarburo assorbite e peso molecolare degli stessi.	77
Figura 65: Desorbimento della prima prova con etano e HPWBM.....	78
Figura 66: Schiuma all'interfaccia tra aria e fango.	79
Figura 67: Desorbimento della prima prova di etano in HPWBM.	79
Figura 68: Desorbimento della seconda prova di etano in HPWBM.....	80
Figura 69: Stratificazione all'interfaccia tra fango e aria.	80
Figura 70: Desorbimento di etano in HPWBM-2.	81
Figura 71: Desorbimento del metano in HPWBM.....	81
Figura 72: Desorbimento del propano in HPWBM.	82
Figura 73: Desorbimento del butano in HPWBM.	82
Figura 74: Desorbimento del pentano in HPWBM.....	83
Figura 75: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare degli stessi.	84
Figura 76: Assorbimento di etano in LTOBM.....	85
Figura 77: Confronto dei primi 30 minuti dell'assorbimento di etano nei tre fanghi.....	86
Figura 78: Confronto della quantità di mm H ₂ O assorbiti in funzione della frazione polimerica del fango.....	86
Figura 79: Assorbimento del metano in LTOBM.....	87
Figura 80: Assorbimento del propano in LTOBM.....	87
Figura 81: Assorbimento del butano in LTOBM.....	88
Figura 82: Assorbimento del pentano in LTOBM.....	88

Figura 83: Confronto tra le quantità di idrocarburo assorbite in funzione del peso molecolare degli stessi.	89
Figura 84: Assorbimento del butano con LTOBM a 30°C.	90
Figura 85: Desorbimento dell'etano in LTOBM.	91
Figura 86: Stratificazione presente all'interfaccia tra fango e aria.	92
Figura 87: Desorbimento di etano in LTOBM.	92
Figura 88: Desorbimento del metano in LTOBM.	93
Figura 89: Desorbimento del propano in LTOBM.	93
Figura 90: Desorbimento del pentano in LTOBM.	94
Figura 91: Costanti di ripartizione di ogni gas in funzione del peso molecolare degli stessi.	95
Figura 92: Assorbimento di etano in PHPA a 40°C presentato attraverso l'utilizzo di curve cumulate.	96
Figura 93: Sovrapposizione tra l'assorbimento di etano a 40°C e quello a 50°C in PHPA.	97
Figura 94: Desorbimento di etano in PHPA a 40°C.	98
Figura 95: Assorbimento di etano in HPWBM a 40°C presentati attraverso l'utilizzo di curve cumulate.	99
Figura 96: Sovrapposizione delle due curve di assorbimento di etano a 40°C e 50°C.	99
Figura 97: Desorbimento di etano in HPWBM a 40°C.	100
Figura 98: Desorbimento di etano in HPWBM a 40°C.	100
Figura 99: Presentazione delle costanti di ripartizione calcolate alle diverse temperature.	101
Figura 100: Assorbimento di etano in LTOBM a 40°C presentato attraverso l'utilizzo di curve cumulate.	101
Figura 101: Sovrapposizione delle curve di assorbimento di etano in LTOBM alle diverse temperature.	102
Figura 102: Desorbimento di etano in LTOBM a 40°C.	102
Figura 103: Confronto tra le costanti di ripartizione trovate a 50°C in ogni fango.	103
Figura 104: Confronto andamento del coefficiente di ripartizione alle due temperature in funzione della percentuale polimerica.	104
Figura 105: Parallelo tra la quantità assorbita e quella desorbita durante le prove a 50°C nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.	105
Figura 106: Rapporto tra quantità assorbita e desorbita in funzione della frazione polimerica.	106
Figura 107: Parallelo tra la quantità assorbita e quella desorbita durante le prove a 40°C nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.	106
Figura 108: Rapporto tra quantità assorbita e desorbita nei tre fanghi in funzione della frazione polimerica.	107
Figura 109: Sovrapposizione dei rapporti (qt. assorbita/qt. desorbita) nei tre fanghi alle due diverse temperature.	107

INDICE TABELLE:

Tabella 1: Componenti PHPA.....	29
Tabella 2: Componenti HPWBM.....	31
Tabella 3: Componenti LTOBM.....	33
Tabella 4: Proprietà dei fanghi.....	34
Tabella 5: (13) Proprietà reattore.....	35
Tabella 6: Presentazione dati figura 46.....	66
Tabella 7: Presentazione dati della figura 55.....	71
Tabella 8: Presentazione dei dati della figura 64.....	77
Tabella 9: Presentazione dei dati della figura 75.....	84
Tabella 10: Presentazione dei dati del grafico sopra.....	87
Tabella 11: Presentazione dei dati della figura 4,44.....	89
Tabella 12: Presentazione dei dati della figura 91.....	95
Tabella 13: Presentazione delle costanti di ripartizione calcolate alle diverse temperature.....	98
Tabella 14: Presentazione delle costanti di ripartizioni calcolate alle diverse temperature.....	103
Tabella 15: Presentazione dati figura sopra.....	104
Tabella 16: Presentazione dei dati per i grafici 105 e 106.....	105
Tabella 17: Presentazione dei dati del grafico 107 e 108.....	107

RINGRAZIAMENTI:

Ringraziamo innanzitutto le persone senza cui questo giorno sarebbe risultato impossibile:

il Professor Paolo Gronchi per la possibilità dataci di esprimere il nostro genio ingegneristico all'interno di questo lavoro di tesi. La sua disponibilità e pazienza nei confronti delle nostre incertezze ci ha portato a raggiungere l'obiettivo prefissato all'inizio del nostro progetto. E l'azienda Geolog per l'opportunità offerta.

Inoltre è d'obbligo ringraziare le persone che ci hanno allietato durante le infinite ore di laboratorio: Billo, Sara, Mirko, Amani e Valeria. Senza il loro prezioso aiuto saremmo ancora fermi alle prime fasi di progettazione.

Il mio primo pensiero va' innanzitutto ai miei genitori, Evaristo e Giuseppina, per la loro costante presenza in questi lunghi anni di studi e non, che mi hanno permesso di portare a termine questo cammino senza mai farmi mancare niente ma, soprattutto, che non hanno mai perso la fiducia in me e nelle mie capacità nonostante qualche scivolone, permettendomi di essere la persona che sono ora.

A mio fratello Daniele che, volente o nolente, mi ha sopportato in questi anni; da adesso in poi dovrà sorbirsi papà che chiede quanti esami mancano alla laurea...auguri! Battute a parte, non so' come sarebbe stata la mia vita senza te e le tue feste (sicuramente meno movimentata, ma anche meno piena).

A Marilena, che in questi anni tra università e ProLoco è stata sempre al mio fianco, sostenendomi in ogni occasione di difficoltà, senza mai mancare di dimostrarmi tutto il suo amore e spirito di sopportazione (soprattutto nei confronti di Gigio...). Grazie mille Amore!

A Luca, Alessandro, Matteo, Dario e Daniele, compagni di mille avventure. Grazie per le numerose serate al bar, i giri in motorino, le piccole feste delle medie e tutto il resto che ora non mi viene in mente... non potevo chiedere di meglio che voi, amici miei.

A nonna Pasquina e nonno Angelo, che tra ingenti quantitavi di lasagna da asporto, mance e perle di saggezza popolare non hanno mai smesso di credere in me.

Alla zia Palma che in maniera sconsiderata ha accettato un rompiscatole in casa come me. Grazie dell'ospitalità, della sopportazione e di tutto l'affetto.

Al numeroso "clan" Doninelli: zie Piera, Anna, Daniela e Lorella, zii Alberto, Luigi, Corrado e Angelo, e tutti i cugini. Tra cenoni, ferragosti, compleanni, giornate sulla neve e tutto il resto hanno profondamente segnato me e la mia esistenza, senza mai farmi mancare l'affetto e la disponibilità quando ne avevo bisogno.

Un pensiero particolare al poeta di famiglia, lo zio Bet, che sicuramente inorridirà per la mancanza di pathos in questo elenco...niente a che vedere con le tue lettere!

Allo zio Beppe ed alla zia Flavia, sempre pronti a condividere la loro conoscenza e ad aiutarmi in qualsiasi modo, Grazie! Un pensiero anche a Ottavia e Irene.

A Massimo, Mauro, Daniela e Fabian, compagni di questo cammino durato cinque anni costellato di successi e qualche sconfitta, alti e bassi, momenti di incontrollabile ilarità e partite a Ruzzle&Co. ...senza di voi non sarebbe stato lo stesso.

A Giovanni ed Erica per i numerosi pranzi domenicali, battute e scherzi.

A quel quadrupede di Giuappa, arrivato in famiglia due anni fa quasi per caso ma che tra disastri vari e lunghe pennicelle in ufficio è diventato parte della famiglia e del laboratorio, vero Jenny?

A Oreste, con cui condivido l'esperienza ProLoco da ormai un anno ma che è saputo diventare un grande amico e fonte di consigli, oltre che fonte di interminabili chiamate. Un pensiero anche a tutto il resto della ProLoco e a Marco del Carroccio, ormai nostra seconda sede.

Davide

Mi piacerebbe avere la capacità di esprimere a tutti voi quanto mi abbiate aiutato. Purtroppo so che questo non è nelle mie corde e, ancora una volta, dovrete accontentarvi di quello che posso darvi.

Il primo grande grazie va alla mia famiglia. Ai miei genitori che sono stati in grado di permettermi di realizzare quello che era il mio sogno, sia economicamente sia con aiuti vari ed eventuali, e a mia sorella che mi ha appoggiato in vari momenti di sconforto. Questo è un grazie enorme e che viene dal cuore, so che non potrò mai ripagarvi.

Il secondo è da dedicare a Mauro e alla sua famiglia: a Mauro perché mi ha sempre obbligato a migliorarmi ed è sicuramente grazie a lui se sono riuscita a raggiungere i miei obiettivi; e alla sua famiglia che mi ha sempre supportato con un sorriso sul volto.

Un grazie sentito anche a tutti i parenti che in questi anni non mi hanno fatta sentire un peso e mi hanno aiutata ad esprimere il mio potenziale.

Ringrazio ovviamente il mio compagno di tesi che con tante risate e un po' di Gigio ha sempre rallegrato le lunghe ore di attesa alla GC.

Come non ringraziare poi gli amici di sempre che hanno alleviato i dolori del politecnico facendomi svagare anche in momenti di estrema tensione. Quindi ringrazio Federica, Agnese, Chiara, Alessandra, Fabiana ed Elena. Spero di essere la stessa fonte di allegria per voi.

E un ringraziamento va anche al politecnico perché mi ha permesso di incontrare nella mia vita persone stupende che mi hanno rallegrato la routine universitaria e che mi hanno permesso di non affossarmi nei momenti più bui. Quindi ringrazio Ilaria per la sua costante amicizia, Fabio per le sue divertentissime uscite, Silvia per i suoi racconti, Chiara e Betta per le fruttuose pause al mychef e Daniele per avermi insegnato quanto è profonda la tana dei nerd. Come non ringraziare poi Barbara, Thomas, Teo, Rizzo, Martina, Federica ed Eleonora per le superbe pause tra una lezione e l'altra, parlando di serie tv e statistiche su avvenimenti inutili.

Per ultime, ma non per importanza, devo ringraziare Vittoria ed Erica, le due coinquiline che hanno vegliato su di me per tre lunghi anni, facendomi compagnia durante le notti insonni, giornate sui libri, uscite milanesi e non solo.

Mi rendo conto di avere un debito con voi che non posso colmare, ma spero con tutto il cuore di continuare a far parte della vostra vita.

Jenny